POLYPUBLIE

Explosion de Coulomb induite par des impulsions laser ultrabrèves dans des agrégats en deux dimensions

Vincent Mijoule

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

Date	2005
Type	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis Mémoire de maîtrise/Master's thesis
URL de PolyPublie PolyPublie URL	https://publications.polymtl.ca/7647/
Conditions d'utilisation Terms of use	© Tous droits réservés / All rights reserved
Référence Citation	Mijoule, V. (2005). Explosion de Coulomb induite par des impulsions laser ultrabrèves dans des agrégats en deux dimensions [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7647/

Détails de la thèse
Thesis details

Directeurs de recherche Advisors	Michel Meunier, & Laurent J. Lewis
Programme Program	Non spécifié

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

EXPLOSION DE COULOMB INDUITE PAR DES IMPULSIONS LASER ULTRABREVES DANS DES AGRÉGATS EN DEUX DIMENSIONS

VINCENT MIJOULE
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
NOVEMBRE 2005

© Vincent Mijoule, 2005.

Library and Archives Canada

Published Heritage Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et Archives Canada

Direction du Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence
ISBN: 978-0-494-16818-9
Our file Notre référence
ISBN: 978-0-494-16818-9

NOTICE:
The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:
L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

EXPLOSION DE COULOMB INDUITE PAR DES IMPULSIONS LASER ULTRABREVES DANS DES AGRÉGATS EN DEUX DIMENSIONS

présenté par: MIJOULE Vincent

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., président

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LEWIS Laurent J., Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. ROORDA Sjoerd, Ph.D., membre

à Jean-Marie Mercier, *alias* “Barbu”.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement M. Meunier et M. Lewis pour m'avoir permis de réaliser ma maîtrise sous leur direction, et leur suis tout particulièrement reconnaissant pour l'aide et le suivi continus dont ils ont fait preuve tout au long de ces deux années de recherche. J'espère avoir été à la hauteur de leur engagement à mon égard. Merci également à Patrick Lorazo et Danny Perez pour toutes les discussions intéressantes que j'ai pu avoir avec eux.

Un grand merci également à mes colocataires (Bouss, Fifi, Juju, Sdric, Jasmine et les deux Julie) et mes amis (Xav, Seb, Kev, etc.), vous qui avez été comme ma deuxième famille ici à Montréal.

Enfin merci à tous les Québecois pour leur accueil, et pour avoir fait de leur pays ce qu'il est aujourd'hui.

RÉSUMÉ

L'interaction laser-matière est à l'heure actuelle un important sujet de recherche scientifique. Les récentes percées technologiques ont permis de créer des lasers émettant des impulsions extrêmement brèves (quelques dizaines de femtosecondes) et extrêmement intenses (jusqu'à 10^{17} W.cm^{-2}), et dont la violence a pu faire apparaître de nouveaux phénomènes. L'explosion de Coulomb est l'un ceux-ci, correspondant à l'explosion de la matière sous l'effet de la répulsion électrostatique entre les atomes, consécutive à l'éjection d'un grand nombre d'électrons.

L'explosion de Coulomb est étudiée ici via l'analyse du comportement d'agrégats d'atomes soumis à des irradiations laser d'intensités, de durées et de fréquences différentes. Un modèle original, basé sur les équations de Madelung est introduit, qui permet de modéliser des agrégats composés d'atomes différents (gaz rare et diélectrique), et qui de plus reproduit correctement la réalité à la fois pour les régimes de basses énergies et les régimes de hautes énergies, ce qui permet d'observer en détail la compétition qui a lieu entre l'expansion hydrodynamique et l'explosion de Coulomb.

Pour les gaz rares, les résultats obtenus grâce aux simulations numériques montrent que l'explosion de Coulomb est le principal processus responsable de la désintégration des agrégats irradiés, et mettent également en exergue les différents mécanismes d'ionisation et de chauffage selon la longueur d'onde de l'irradiation laser. Pour les diélectriques, les simulations montrent également que l'explosion de Coulomb est le phénomène dominant, et que celle-ci s'opère par fragmentation.

Ce travail apporte donc sa pierre à l'étude de l'explosion de Coulomb des agrégats, mais ouvre également des perspectives plus vastes dans la modélisation de l'interaction laser-matière en général.

ABSTRACT

Laser-matter interaction is presently an important subjet of research. The recent advancements in laser technology have allowed to create lasers producing ultrafast — some tens of femtoseconds — and ultraintense — up to 10^{17} W.cm^{-2} — pulses, whose violence has enabled the observation of new phenomena. Coulomb explosion is one of them. It corresponds to the explosion of matter due to the electrostatic repulsion between atoms, following the ejection of a great number of electrons.

Coulomb explosion is studied here through the analysis of the behavior of clusters submitted to laser irradiations of different fluences, durations and frequencies. An original model based on Madelung equations is introduced, which allows to model different types of clusters — rare gas and dielectric — and which is in good agrement with reality in both low-energy and high-energy regimes. The competition between hydrodynamic expansion and Coulomb explosion can then be observed.

For rare gas, the simulations show that Coulomb explosion is the main process responsible of the cluster disintegration. They also point to the differences in ionization and heating mechanisms, depending on the laser wavelength. For dielectrics, the results show likewise that Coulomb explosion is dominant, and reveal the existence of a fragmented cluster disintegration.

This work then is a contribution to the study of Coulomb explosion of clusters, and also opens up new perspectives in modeling the laser-matter interaction in general.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iv

REMERCIEMENTS v

RÉSUMÉ vi

ABSTRACT vii

TABLE DES MATIÈRES viii

LISTE DES FIGURES x

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES xiv

INTRODUCTION 1

CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE 7

1.1 Etudes expérimentales 7

1.2 Etudes théoriques 9

1.3 Perspectives 13

CHAPITRE 2 PRINCIPES THÉORIQUES 15

2.1 Introduction 15

2.2 Les équations de Madelung 16

2.3 La projection des équations de Madelung 19

2.4 Méthode de résolution 22

2.5 Potentiels d'interaction 23

CHAPITRE 3 ARTICLE SOUMIS LA REVUE *PHYSICAL REVIEW A*: COULOMB EXPLOSION INDUCED BY INTENSE, UL-

TRASHORT LASER PULSES IN TWO-DIMENSIONAL CLUSTERS 28
3.1 Introduction 28
3.2 Methodology 30
3.2.1 Quantum fluid dynamics equations 30
3.2.2 Interaction potentials 34
3.3 Rare-gas clusters irradiated by sub-bandgap photons 36
3.3.1 Results and observations 36
3.3.2 Coulomb explosion 41
3.3.3 Hydrodynamic expansion 43
3.3.4 Partial Coulomb explosion 46
3.4 Rare-gas clusters irradiated by above-bandgap photons 49
3.5 Dielectric clusters irradiated by sub-bandgap photons 53
3.6 Summary and concluding remarks 59
3.7 Acknowledgments 61
3.8 APPENDIX A: Electron pseudoparticle interactions 61

CONCLUSION 63

RÉFÉRENCES 66

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Comparaison de l'usinage sur fer (entailles de 100 μm). . . .	2
Figure 2	Schéma de principe de l'explosion de Coulomb.	3
Figure 2.1	Courbes des potentiels d'interaction entre pseudo-particules dans le cas du gaz rare et du diélectrique, en fonction de la distance interparticules r.	27
Figure 3.1	Interatomic potentials as a function of distance, for rare-gas atoms (dotted line) and dielectric atoms (full line).	35
Figure 3.2	(Color online) Top view of (a) the 73-atom rare-gas cluster and (b) the 73-atom dielectric cluster in their ground state. The large dots represent the nuclei and the small dots represent the electron pseudoparticles. Note that some electron pseudoparticles are not clearly seen in the figure because they are too close to the nuclei.	37
Figure 3.3	Absorption spectrum for (a) the 73-atom rare-gas cluster and (b) the 73-atom dielectric cluster.	38
Figure 3.4	Characteristics of the 73-atom rare-gas cluster irradiated by a long-wavelength pulse, after 1 ps, as a function of electric field (i.e., laser intensity): (a) mean ion energy (dashed line: log scale); (b) mean electron energy, obtained by summing the pseudoparticles energies (dashed line: log scale); (c) ionization level, i.e., fraction of the electrons which have been ejected out of the cluster; (d) external radius, defined as the distance from the most distant ion to the center of the initial cluster.	39

Figure 3.5 (Color online) Ion energy distribution after 1 ps for different pulse durations (200fs, 100fs, 50fs, 25fs). The critical regime is outlined by the two vertical lines. The diagonal line separates high- and low-energy atoms, thus marking the Coulomb explosion; H = hydrodynamics; C = Coulomb explosion; PC = partial Coulomb explosion. 42

Figure 3.6 Mean energy of the ions as a function of the mean charge, for different pulse durations. The laser intensity is an implicit parameter. 42

Figure 3.7 Energy of the ions as a function of charge state, for ions belonging to three different portions of the cluster (inner, middle, and outer subshell), at the end of the simulation, for an electric field of 0.8×10^{10} Vm^{-1} and a pulse duration of 100 fs. 44

Figure 3.8 Electronic temperature as a function of mean charge for 100 fs and 25 fs pulses. 45

Figure 3.9 Flux of ejected electrons as a function of time for a 100 fs pulse and an electric field of 0.91×10^{10} Vm^{-1}. 46

Figure 3.10 Charge of the atoms versus initial distance to the center of the cluster at the end of the simulation (1 ps), for a laser electric field $\mathbf{E} = 0.91 \times 10^{10}$ Vm^{-1} and a pulse duration of 100 fs. The charges are averaged over time. 47

Figure 3.11 Energy versus time of ejection of the ions, for a pulse duration of 25 fs and a laser electric field of 0.8×10^{10} Vm^{-1}. 49

Figure 3.12 Characteristics of the 73-atom rare-gas cluster irradiated by a short-wavelength pulse, after 1 ps, as a function of electric field (i.e., laser intensity): (a) mean ion energy (dashed line: log scale); (b) mean electron energy, obtained by summing the pseudoparticles energies (dashed line: log scale); (c) ionization level, i.e., fraction of the electrons which have been ejected out of the cluster; (d) external radius, defined as the distance from the most distant ion to the center of the initial cluster. 50

Figure 3.13 Flux of ejected electron and electronic temperature as a function of time, for a 100 fs pulse and an electric field of 5.1×10^9 Vm^{-1}. 51

Figure 3.14 Comparison of the electronic temperature as a function of the mean charge for sub-bandgap (long-wavelength) pulses and above-bandgap (short-wavelength) pulses. 52

Figure 3.15 (Color online) Mean ion energy versus mean charge for rare-gas clusters irradiated by 25 fs and 100 fs laser pulses, at the end of the simulation, i.e., after 1 ps. Large blue symbols: above-bandgap irradiation; small red symbols: sub-bangap irradiation. 53

Figure 3.16 Characteristics of the 73-atom dielectric cluster irradiated by a long-wavelength pulse, after 1 ps, as a function of electric field (i.e., laser intensity): (a) mean ion energy (dashed line: log scale); (b) mean electron energy, obtained by summing the pseudoparticles energies (dashed line: log scale); (c) ionization level, i.e., fraction of the electrons which have been ejected out of the cluster; (d) external radius, defined as the distance from the most distant ion to the center of the initial cluster. 54

Figure 3.17 (Color online) View of the 73-atom dielectric cluster at various times, as indicated, for a 100 fs pulse, with $\mathbf{E} = 0.24 \times 10^{10}$ V.m^{-1}. 56

Figure 3.18 Surface energy as a function of the electric field, at the end of the simulation (the surface energy is assumed to be proportional to the surface). 56

Figure 3.19 (Color online) Mean ion energy as a function of the ionization level for the 73-atom dielectric clusters, at the end of the simulation. 57

Figure 3.20 (Color online) View of the 685-atom cluster after 800 fs, for an electric field of 0.39×10^{10} Vm^{-1} and a pulse duration of 100 fs. 59

Figure 3.21 (Color online) Ion energy after 800 fs versus initial distance to the center, for an electric field of 0.39×10^{10} Vm^{-1}. The red line is a guide to the eye for low-energy ions. 60

LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

ψ: fonction d'onde quantique

m: masse de l'électron (9.109×10^{-31} kg)

e: charge élémentaire (1.60×10^{-19} C)

$\hbar$: constante de Planck réduite (1.05×10^{-34} J·s)

R: module de la fonction d'onde ψ

S: argument de la fonction d'onde *psi*, divisé par $\hbar$

ρ_0: densité de charge

$\vec{v_0}$: vélocité de la charge

N: nombre de pseudo-particules par électron

INTRODUCTION

Dès leur apparition lors de la dernière décennie, les lasers femtosecondes ont soulevé un vif intérêt dans le domaine de la physique de la matière condensée. Ces lasers ultrabrefs, par leur capacité à délivrer des impulsions de lumière de quelques dizaines de femtosecondes et de très hautes intensités, ont en effet la particularité de générer des phénomènes non thermiques au sein de la matière.

Dans un solide, seule est affectée par l'impulsion laser femtoseconde la zone irradiée, et les effets de transfert de chaleur et d'onde de choc observé dans le cas d'impulsions nanosecondes sont considérablement atténués, ce qui permet de conserver intact le reste du matériau (Fig. 1). Ces caractéristiques font des lasers ultrabrefs des outils puissants pour le micro-usinage. Ils ont par exemple été utilisés avec succès pour le découpage de précision (Rizvi, 2003). De même les modifications structurelles provoquées au coeur de matériaux transparents par effets non-linéaires permettent d'ores et déjà de fabriquer des guides d'ondes optiques (Miura, 1997), et la voie est ouverte vers la conception de composants micro-optiques de façon générale, comme des micro-lentilles, des mémoires optiques tridimensionnelles, ou bien des cristaux photoniques.

Les lasers femtosecondes sont également utilisés pour la création de nanoparticules (Link, 1999). Là encore les processus non thermiques engendrés par la violence des impulsions ultrabrèves sont à l'origine de mécanismes de fragmentation radicalement différents des processus thermiques, qui ont ainsi ouvert de nouveaux horizons dans le domaine de la fabrication de nanoparticules.

L'ablation laser, qui consiste à irradier un matériau pour en extraire les atomes de surface, dans un dessein de microusinage ou bien de dépôt de couches minces, se trouve elle aussi profondément modifiée selon la brièveté du laser (Stoian, 2002). Le

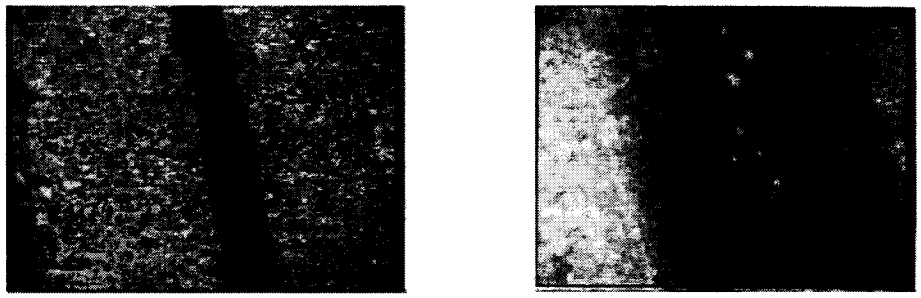

Figure 1 Comparaison de l'usinage sur fer (entailles de 100 μm).

processus d'ablation dans le cas d'impulsions femtosecondes s'avère radicalement différent du cas de longues impulsions (nanosecondes) du fait de la prédominance d'effets non thermiques.

Les phénomènes non thermiques dont il a été question précédemment ont pour cause la très importante excitation électronique dans le materiau irradié, provoquée par la violence de l'impulsion laser ultrabrève (le champ électrique du laser est de l'ordre de l'unité atomique). Pour des impulsions de plus longues durées — c'est-à-dire dans le cas thermique, pour des impulsions de l'ordre de la nanoseconde — les électrons absorbent une faible quantité d'énergie par unité de temps, transmettent cette énergie aborbée au réseau ionique par collisions électrons-phonons, et sont donc à tout instant dans un état faiblement excité (l'approximation de Born-Oppenheimer s'applique dès lors). Dans le cas d'impul- sions de quelques dizaines de femtosecondes, toute l'énergie de l'impulsion laser est quasi-instantanément absorbée par les électrons. Ces derniers se retrouvent donc dans un état extrêmement élevé d'excitation et peuvent ainsi être éjectés de la cible irradiée en un temps très court. Les défauts de charges négatives au sein du réseau atomique du matériau, de même que l'importante excitation électronique, contribuent à diminuer l'écrantage des forces répulsives des noyaux, chargés positivement. Lorsque cet écrantage n'est

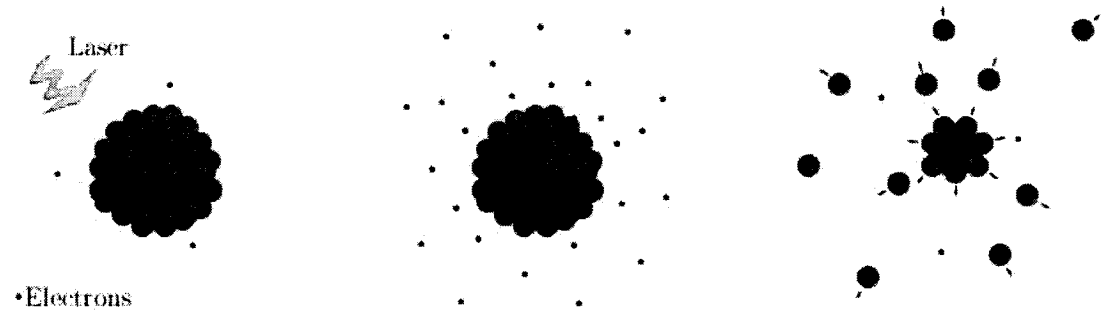

Figure 2 Schéma de principe de l'explosion de Coulomb.

plus suffisant, l'énergie potentielle de répulsion coulombienne des ions est alors convertie en énergie cinétique pour donner lieu au phénomène d'explosion de Coulomb, qui est l'objet de cette étude. L'énergie acquise par les atomes est considérable, bien plus importante que ce qui est obtenu dans le cas thermodynamique, à tel point que la fusion nucléaire peut même être engendrée.

Comme le montre la figure 2, l'explosion de Coulomb est un phénomène assez intuitif. Cependant, les processus dans lesquels il intervient sont relativement complexes, et démontrer que l'explosion de Coulomb est le mécanisme clé de tel ou tel processus n'est pas forcément chose aisée.

Les premières études où il fut question de l'explosion de Coulomb portèrent sur la dissociation de molécules sous l'effet de lasers très intenses. Il est apparu que l'effet de l'irradiation par des lasers ultrabrefs allait bien au-delà d'une simple rupture des liaisons électroniques et de la dissociation des molécules telle qu'on la connaissait jusqu'alors. Il n'était plus question de probabilité infinitésimale de passage dans un état anti-liant sous l'effet d'une perturbation, mais véritablement d'un profond bouleversement de la structure électronique des molécules.

L'expression "explosion de Coulomb" fut ensuite appliquée à la matière condensée,

et tout particulièrement aux agrégats d'atomes, pour lesquels on observait un processus de dissociation similaire à celui des molécules lors de l'utilisation de lasers ultrabrefs. De nombreuses recherches, aussi bien théoriques qu'expérimentales, furent effectuées à ce sujet.

Les recherches expérimentales produisirent des données quantitatives sur le degré de corrélation existant entre les énergies des particules éjectées et leurs charges (cette corrélation est la signature d'un phénomène d'origine électrostatique, l'explosion de Coulomb) selon le type d'atomes (essentiellement des gaz rares) la puissance du laser utilisé pour l'irradiation ou bien la longueur d'onde de celui-ci (de l'infrarouge aux rayons X) (Lezius, 1997; Stoian, 2002; Link, 1999).

Les mécanismes d'explosion des agrégats se sont avérés être relativement complexes, puisque mettant en jeu deux processus d'expansion différents. Le premier processus est celui qui était observé avant l'apparition des lasers femtoseconde, c'est-à-dire l'expansion hydrodynamique. Celui-ci correspond à une désintégration des agrégats sous l'effet de la pression du nuage électronique, pression elle-même engendrée par l'augmentation de la température électronique consécutive à l'irradiation laser. Le second processus est l'explosion de Coulomb, qui désigne, comme expliqué précédemment, la dissociation des agrégats sous l'effet des forces de répulsion électrostatique entre les atomes chargés. Ces deux processus se font concurrence lors de l'explosion des agrégats, et déterminer quel processus est prédominant dans quelles conditions est un point décisif dans la compréhension du phénomène d'explosion.

Les recherches théoriques (Ishikawa, 2000; Rusek, 2005; Saalmann, 2002), à travers de nombreux modèles, s'efforcèrent de décrire les différents mécanismes mis en jeu lors de l'explosion d'agrégats d'atomes. L'étude de la dynamique des électrons suite à l'irradiation laser a permis de mettre à jour les processus de chauffage

électronique et d'ionisation des agrégats. Il a également pu être prouvé, grâce aux résultats obtenus sur les mouvements des atomes, que l'explosion de Coulomb était le phénomène prépondérant dans la dynamique des agrégats.

Cependant, la majeure partie des modèles proposés jusqu'à présent ont été des modèles classiques, c'est-à-dire représentant les noyaux atomiques et les électrons par des particules ponctuelles. Si ces modèles ont permis de progresser dans la compréhension de l'explosion des agrègats, il n'en reste pas moins qu'ignorer la nature quantique des systèmes étudiés pose le problème de l'écrantage électroni- que, et donc indirectement celui de la stabilité des systèmes modélisés dans les basses énergies. L'instabilité inhérente aux systèmes de particules chargés privilégie ainsi arbitrairement l'explosion de Coulomb par rapport à l'expansion hydrodynamique, et empêche d'étudier de façon exhaustive — depuis les basses énergies jusqu'aux hautes énergies — l'explosion des agrégats d'atomes.

Dans le présent mémoire, nous introduisons un nouveau modèle, basé sur la formulation hydrodynamique de l'équation de Schrödinger. Ce nouveau modèle, empirique et semi-quantique, est apte à reproduire les comportements de la matière à la fois dans les régimes de basses énergies et dans ceux de hautes énergies, ce qui nous permet d'étudier de façon systématique l'interaction des agrégats d'atomes avec la lumière d'un laser selon différents paramètres: la durée de l'irradiation, son intensité, sa longueur d'onde, le type d'atomes composant les agrégats irradiés — dans notre cas, deux types d'atomes: gaz rare et diélectriques — et enfin leur taille.

Nous faisons la lumière sur la façon dont s'opère la transition entre l'expansion hydrodynamique et l'explosion de Coulomb, dépendemment de l'énergie des photons émis par le laser et la nature des atomes composant les agrégats. Nous exposons, de façon détaillée, les différents processus d'ionisation des agrégats, à savoir ionisation par champ ou ionisation "thermique".

Pour les gaz rares, nous démontrons que l'explosion de Coulomb est le phénomène responsable de la décomposition des agrégats. Nous mettons en évidence cependant une nuance concernant le régime d'expansion hydrodynamique selon la fréquence du laser utilisé. Nous observons enfin un phénomène d'explosion partiel pour les impulsions laser de très courtes durées, et dans certaines conditions expérimentales.

Pour les diélectriques, notre étude fait ressortir une explosion progressive des agrégats, par fragmentation. L'explosion de Coulomb apparaît là encore être le phénomène prédominant. Nos simulations sur des agrégats de plus grandes tailles révèlent un processus d'explosion légèrement différent.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

Dans ce chapitre, nous passons en revue, parmi les différentes études qui ont pu être publiées à propos de l'explosion de Coulomb, celles qui nous paraissent les plus essentielles. Nous séparons dans deux sections différentes les recherches expérimentales des recherches théoriques.

1.1 Etudes expérimentales

L'explosion de Coulomb est un phénomène général qui s'associe de façon quasi-systématique à l'utilisation de lasers ultrabrefs. Nous avons relevé trois différentes catégories d'expériences dans lesquelles l'explosion de Coulomb joue un rôle prédominant: l'explosion d'agrégats de gaz rares, l'ablation laser et la fragmentation de nanoparticules.

Dans le cas des agrégats d'atomes, les travaux de Lezius *et al* (Lezius, 1997) sont certainement les plus représentatifs de ce qui a été effectué jusqu'à présent. Leurs expériences ont consisté à irradier des agrégats de gaz rares (constitués d'environ 10^5 atomes d'Ar ou d'environ 10^6 atomes de Xe) à l'aide d'impulsions d'une centaine de femtosecondes issues de lasers Ti-sapphire (longueur d'onde 790 nm), puis à analyser, à l'aide d'une spectromètre de masse, les caractéristiques des ions émis à la suite de l'irradiation, à savoir essentiellement l'énergie et la charge de ces ions. Le but de ces travaux était de déterminer le processus d'explosion des agrégats: explosion de Coulomb ou bien expansion hydrodynamique. Les résultats obtenus ont montré que, dans le cas des agrégats d'Ar, il existait une relation quadratique

entre l'énergie et la charge des ions. Ceci indique clairement que l'énergie des ions est puisée dans leur energie potentielle d'interaction electrostatique, ce qui veut dire que c'est bien l'explosion de Coulomb qui est responsable du phénomène d'explosion. Pour les agrégats de Xe, la relation entre énergie et charge s'est avérée être quadratique pour les atomes fortement ionisés, mais linéaire pour les atomes plus faiblement ionisés. Une telle relation linéaire est la signature du régime hydrodynamique, qui cohabite donc avec le régime d'explosion de Coulomb. Les explications données par les auteurs de l'étude à cette différence observée sont les suivantes: d'une part, la taille plus importante des agrégats de Xe tend à favoriser le régime d'expansion hydrodynamique; d'autre part, le plus grand nombre d'électrons par atome du Xe augmente l'excitation électronique et accroît ainsi l'importance de ce même régime.

L'influence de l'explosion de Coulomb dans les expériences d'ablation laser fut étudiée de façon précise par Stoian *et al* (Stoian, 2002). Les expériences de ce groupe de chercheurs ont consisté à irradier les surfaces de différents types de matériaux (diélectrique, semi-conducteur, métal) avec des impulsions de 100 fs d'un laser Ti-sapphire (longueur d'onde 800 nm). Les relevés du spectromètre de masse ont montré que, dans le cas du diélectrique utilisé (Al_2O_3), l'expulsion de matière de la surface s'effectuait en deux vagues successives: une première vague d'ions très énergétiques — les ions expulsés par explosion de Coulomb — puis une seconde vague d'ions "thermiques" de plus faibles énergies. Ce phénomène de double vague n'a pu être observé pour les deux autres matériaux, pour lesquels seule la vague thermique fut détectée. A l'aide d'un modèle simple de la dynamique des électrons, les auteurs de l'étude ont pu donner une explication à cette différence phénomènologique: la plus grande mobilité des électrons dans les semi-conducteurs et dans les métaux permet une remplacement rapide des électrons expulsés par l'impulsion laser, ce qui empêche la surface irradiée de se charger positivement,

comme cela est le cas pour les diélectriques.

Enfin, dernier type d'expériences dans lesquelles l'explosion de Coulomb est apparue jouer un rôle important: la fragmentation de nanoparticules sous l'effet, encore une fois, de lasers ultrabrefs. Link *et al* (Link, 1999) ont soumis des nanoparticules d'or, préparées selon une méthode electrochimique, à des impulsions laser de quelques nanosecondes d'une part et de quelques centaines de femtosecondes d'autre part, et ont observé au microscope à transmission électronique une différence dans la forme des nanoparticules fragmentées suite à l'irradiation laser. Dans le cas de longues impulsions, les fragments ont une forme régulière et plus ou moins sphérique, ce qui indique un processus de fragmentation thermique: les électrons sont faiblement excités, ils relaxent leur énergie en la transmettant au réseau atomique; les nanoparticules chauffent puis fondent. Dans le cas d'impulsions courtes, par contre, les fragments s'avèrent être de formes bien plus irrégulières. Les auteurs de cette étude attribue cet effet à l'absorption multiphotonique, qui induit une charge positive au sein des nanoparticules. Cette charge positive rend instable ces dernières, ce qui a pour conséquence de les briser, sans qu'elles ne se liquéfient véritablement.

1.2 Etudes théoriques

Les études théoriques réalisées autour du thème de l'explosion de Coulomb portent exclusivement sur l'irradiation d'agrégats de gaz rares. En effet, le principe de l'explosion de Coulomb ayant été historiquement appliqué aux molécules en premier, il était naturel de prolonger les études fondamentales aux agrégats. Nous présentons dans cette section les étapes théoriques importantes dans ce domaine au cours des dix dernières années.

On peut considérer que l'article de Ditmire *et al* de 1996 (Ditmire, 1996) posa véritablement la pierre angulaire de l'étude théorique de l'explosion des agrégats de gaz rares sous l'effet d'impulsions laser ultrabrèves. Cet article aborde de façon exhaustive, sous l'angle théorique, les différents mécanismes en jeu dans la dynamique des agrégats, en commençant par les mécanismes d'ionisation. Les électrons peuvent être éjectés des agrégats de deux manières. Premièrement par ionisation optique: c'est dans ce cas la force du champ électrique du laser qui extrait véritablement les électrons des ions, par effet tunnel. Deuxièmement, par ionisation "thermique". Les électrons des agrégats évoluent dans un milieu dense, et entrent donc en collision avec les noyaux atomiques lorsqu'ils sont soumis à la force oscillante du laser. Certains électrons acquièrent donc de ce fait une énergie suffisante — température électronique assez élevée — pour s'échapper de l'agrégat. Cet article détaille ensuite les processus de chauffage de l'agrégat, c'est-à-dire la façon dont l'énergie cinétique du nuage électronique est convertie en chaleur, dépendamment de la fréquence du laser et de la fréquence du plasma. Enfin, et c'est un des points qui nous intéresse particulièrement, les auteurs s'intéressent aux deux processus d'expansion des agrégats, l'explosion de Coulomb et l'expansion hydrodynamique. Les causes de ces deux processus étant différentes — charge positive de l'agrégat et excitation électronique respectivement — il ne s'avère pas possible de prime abord de déterminer lequel est prédominant; il est nécessaire de pousser l'étude plus loin et de prendre en compte les différents paramètres expérimentaux — nature des agrégats, longueur d'onde du laser, durée de l'impulsion, etc.

Last et Jortner (Last, 1999) ont été parmi les premiers à réaliser des simulations numériques sur les agrégats de gaz rares soumis à des champs laser intenses. En 1999, ils se sont intéressés plus particulièrement aux processus d'éjection des électrons des agrégats. Le modèle qui a été utilisé consiste à estimer la production d'électrons libres dans les agrégats et à traiter, de façon classique, uniquement

ces électrons libres: les noyaux atomiques sont considérés comme étant fixes et il est fait abstraction des électrons encore liés. Grace à ce modèle, les auteurs de cette étude ont pu observer la dépendance qui existe entre l'ionisation des agrégats d'une part, et la fréquence du laser utilisé et le rayon des agrégats d'autre part, et en déduire qu'un phénomène de résonance du nuage électronique, à l'échelle de l'agrégat, était à l'origine de l'expulsion des électrons.

Ces mêmes auteurs ont récidivé un an plus tard (Last, 2000) avec un modèle plus évolué, qui prenait alors en compte le mouvement des noyaux atomiques; les électrons liés n'étaient toujours pas traités explicitement. Il leur a donc alors été possible d'étudier l'expansion de l'agrégat et de démontrer, dans la continuité de leurs précédents travaux, que cette expansion influence le mécanisme d'éjection des électrons. En effet, l'augmentation du rayon de l'agrégat permet d'atteindre la résonance dont il a été question dans le paragraphe précédent, et ainsi de considérablement accroître le flux d'électrons éjectés.

Dans la même année, Ishikawa et Blenski (Ishikawa, 2000) ont effectué le même type de simulations que Last *et al* et se sont intéréssés, en plus des processus d'ionisation, aux mécanismes d'expansion des agrégats de gaz rares, pour des lasers à grandes longueurs d'ondes (780 nm). Ils ont montré que la relation entre l'énergie moyenne et la charge moyenne des ions résultants de l'explosion des agrégats était quadratique, ce qui révélait que l'explosion avait une origine électrostatique (l'énergie potentielle coulombienne d'un ensemble de particules est en effet proportionnelle au carré de la charge des particules): le mécanisme en jeu était donc bien l'explosion de Coulomb et non l'expansion hydrodynamique.

Véniard *et al* se sont quelques temps après — fin 2001 — penchés sur la dynamique des électrons des agrégats dans les tous premiers instants de l'irradiation laser (Véniard, 2002). Ils ont pour cela utilisé un modèle uni-dimensionnel de quelques

atomes — jusqu'à 7 — dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Leurs résultats ont montré que, pour une irradiation à basse fréquence, l'ionisation s'avérait bien plus importante pour un agrégat d'atomes que pour un atome isolé. L'explication apportée par les auteurs de l'étude à ce phénomène est que la barrière de potentiel que les électrons doivent franchir est, du fait de la superposition des potentiels coulombiens des noyaux, bien moins importante entre deux noyaux atomiques qu'entre un noyau et le vide.

En 2002, Saalman et Rost (Saalmann, 2002) se sont intéréssés à l'interaction des agrégats d'Ar avec des lasers à rayons X, à l'aide d'un modèle similaire aux modèles classiques utilisés précédemment. Ils ont démontré que, contrairement à ce que l'on observe pour des lasers à fréquences optiques, l'ionisation était, à intensité laser égale, moins importante pour les agrégats que pour les atomes isolés. Ce couplage moins important entre la matière et le laser pour les hautes fréquences a pour origine, selon les auteurs, la délocalisation importante des électrons à l'intérieur des agrégats. Celle-ci rend la section efficace de collision photon-électron moins élevée, et réduit d'autant la photoionisation.

Plus récemment, en 2004, Jungreuthmayer *et al* (Jungreuthmayer, 2004) ont repris les modèles classiques mais selon une méthode de calcul différente, à la fois plus précise mais aussi plus efficace. Ils ont pu de cette manière simuler des agrégats de grandes tailles — jusqu'à 25000 particules. Leurs résultats, s'ils n'apportent rien de réellement nouveau, prolongent ceux obtenus sur des agrégats de plus petite taille et sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Enfin, Rusek et Orlowski (Rusek, 2005) ont présenté en 2005 une étude des agrégats d'Ar sous l'effet de lasers optiques et à haute fréquence. Ils ont pour cela utilisé un modèle original, qui consiste à représenter le gaz électronique de Thomas-Fermi par un ensemble de pseudo-particules — technique intitulée "Smooth Particle Hy-

drodynamics". Ce modèle a pour avantage d'être relativement simple, d'apporter une approche unifiée au problème de la dynamique des agrégats, quelles que soient les données du problème — intensité du laser, fréquence du laser, type d'atomes étudiés, etc. — et enfin de donner des résultats en accord avec les données expérimentales et les études théoriques qui existent par ailleurs. Dans leur publication, les auteurs mettent en exergue les différences de comportement des agrégats selon la fréquence du laser utilisé. Dans le cas d'un laser à grande longueur d'onde (infra-rouge), l'explosion de Coulomb est clairement le phénomène responsable de l'expansion des agrégats, alors que dans le cas des lasers à courtes longueurs d'ondes (ultraviolet), les auteurs suggèrent que l'explosion par expansion hydrodynamique serait le scénario à envisager. Ces derniers observent également, comme prédit par Ditmire, un processus d'ionisation différent selon le type de laser: ionisation du fait de l'extraction des électrons par le champ électrique du laser dans le cas basse fréquence, et ionisation "thermique" consécutive à l'excitation importante des électrons dans le cas haute fréquence.

1.3 Perspectives

Forts de l'étude de cette revue de la littérature, nous mettons en évidence plusieurs points dignes d'intérêt. Tout d'abord, aucun des modèles présentés ci-dessus ne permet de prendre en compte à la fois le régime thermodynamique et le régime d'explosion de Coulomb, puisque même le modèle de Rusek *et al* s'avère présenter des instabilités qui sont annihilées artificiellement. Si nous souhaitons placer notre travail dans une perspective plus vaste que l'étude des agrégats (ablation laser ou focalisation interne, pour lesquels les deux régimes cohabitent selon la zone considérée), nous devons créer un nouveau modèle qui soit capable de reproduire correctement le comportement de la matière aussi bien à basses qu'à hautes énergies.

Nous notons également qu'à l'exception encore une fois des travaux de Rusek *et al*, aucune simulation n'a pu mettre clairement en évidence l'expansion hydrodynamique. Il nous parait donc intéressant de prolonger les travaux de Rusek *et al*, et aussi d'étudier dans quelles mesures l'un des deux régimes — expansion hydrodynamique et explosion de Coulomb — domine l'autre.

Enfin, comme nous avons pu le voir, l'explosion de Coulomb des agrégats a été étudiée jusqu'à présent uniquement sur les gaz rares. Encore un fois, dans l'objectif de prolonger nos travaux par la suite, nous nous pencherons également sur les agrégats composés d'atomes de type diélectrique.

CHAPITRE 2

PRINCIPES THÉORIQUES

Ce chapitre a pour but de compléter la section de présentation du modèle de l'article (Chap. 3) et de détailler les points qui y sont passés sous silence.

2.1 Introduction

Diverses méthodes ont été utilisées au cours des dernières années pour étudier l'interaction entre la matière et l'irradiation émise par les lasers ultrabrefs.

Dans le cas des solides macroscopiques, les modèles de type Lennard-Jones sont couramment utilisés. Ces modèles consistent à appliquer un potentiel d'interaction entre les atomes; ils ont la propriété de reproduire des comportements très similaires à la réalité pour les régimes de basses énergies, c'est-à-dire tant que l'approximation de Born-Oppenheimer est valable. Ils sont par contre inefficaces lorsque cette approximation n'est plus valide, comme c'est le cas lorsque l'on utilise des lasers de très faible durée, de l'ordre de quelques dizaines de femtosecondes. Pour de telles impulsions laser, la violence de l'irradiation est telle que la structure électronique du solide subit un dérèglement colossal, avec notamment des phénomènes de fortes ionisations qui peuvent conduire à l'explosion de Coulomb. Un modèle de type Lennard-Jones, pour qui l'atome est une entité irréductible, dont le noyaux atomique et les électrons ne peuvent par conséquent pas être dissociés, n'est pas en mesure de simuler de tels phénomènes.

Les modèles les plus utilisés pour l'étude des agrégats d'atomes irradiés par des

lasers très intenses sont des modèles classiques, qui traitent les noyaux et les électrons des atomes comme des particules ponctuelles. Ces modèles ont été constamment améliorés au cours de la décennie précédente afin d'intégrer certains phénomènes purement quantique, comme l'ionisation par effet tunnel. Ils reproduisent assez bien les observations expérimentales dans le cas de l'explosion de Coulomb d'agrégats — c'est-à-dire dans le domaine des hautes énergies — mais sont par contre incapables de donner des résultats réalistes pour les faibles énergies, dans le régime thermodynamique. L'instabilité inhérente aux ensembles de particules chargées implique que ce type de modèle n'est pas en mesure de traiter les agrégats d'atomes faiblement excités, ce qui est rédhibitoire pour notre étude, car nous cherchons à mener une étude exhaustive de l'interaction entre un agrégat d'atomes et un laser ultrabref, indépendamment du régime.

Citons enfin les modèles *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ces modèles ont bien entendu une bonne fiabilité, puisqu'ils cherchent à résoudre l'équation de Schrödinger. Ils requièrent cependant d'importantes ressources de calculs informatiques et ne permettent donc que l'étude de très petits systèmes (une dizaine d'atomes).

Nous avons donc été amenés à créer un nouveau modèle de la matière, qui soit en mesure de simuler aussi bien les régimes de faibles que de hautes énergies.

2.2 Les équations de Madelung

Le modèle utilisé dans la présente étude est un modèle empirique semi-quantique, basé sur les équations de Madelung, qui sont une reformulation de l'équation de Schrödinger.

On considère un système de n électrons, soumis au potentiel électrostatique des

noyaux atomiques $V_{ext}(\vec{r})/e$. L'évolution de la fonction d'onde $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t)$ du système est donnée par l'équation de Schrödinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \vec{\nabla}_i^2\psi + \sum_i\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}\psi + \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \tag{2.1}$$

où m est la masse de l'électron et e sa charge absolue.

En posant:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t) = R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t)e^{iS(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t)/\hbar}, \tag{2.2}$$

l'équation de Schrödinger devient, en simplifiant par $e^{iS/\hbar}$ d'une part, et en posant $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n) = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ et $\vec{\nabla} = \sum_i \vec{\nabla}_i$ d'autre part:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\vec{\nabla}^2 R - \frac{\hbar i}{m}\vec{\nabla}R\cdot\vec{\nabla}S - \frac{\hbar i}{2m}R\vec{\nabla}^2 S + \frac{1}{2m}R(\vec{\nabla}S)^2 + RV = i\hbar\frac{\partial R}{\partial t} - R\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{2.3}$$

En séparant la partie réelle et la partie imaginaire de l'équation 2.3, on obtient le système d'équations suivant:

$$-\frac{1}{m}\vec{\nabla}R\cdot\vec{\nabla}S - \frac{1}{2m}R\vec{\nabla}^2 S = \frac{\partial R}{\partial t}, \tag{2.4}$$

$$V - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\vec{\nabla}^2 R}{R} + \frac{1}{2m}(\vec{\nabla}S)^2 = -\frac{\partial S}{\partial t}. \tag{2.5}$$

On introduit les quantités $\rho = R^2$ et $\vec{v} = \vec{\nabla}S/m$. En la multipliant par R, l'équation

2.4 devient

$$-(R\vec{\nabla}R)\cdot\vec{v}-\frac{1}{2}(\vec{\nabla}\cdot\vec{v})\rho=R\frac{\partial R}{\partial t} \tag{2.6}$$

soit, en simplifiant,

$$\frac{\partial\rho}{\partial t}+\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{v})=0. \tag{2.7}$$

L'équation 2.5 devient quant à elle, en y appliquant l'opérateur $\vec{\nabla}$:

$$m(\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}+(\vec{v}\cdot\vec{\nabla})\vec{v})=-\vec{\nabla}(V+V_{qu}) \tag{2.8}$$

et en posant $V_{qu}=-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\vec{\nabla}^2R}{R}$.

On obtient ainsi un système de deux équations aux dérivées partielles (les équations de Madelung): une équation de continuité (Eq. 2.7) et une équation d'Euler (Eq. 2.8). L'évolution temporelle du "fluide de probabilité", de densité ρ et de vélocité $\vec{v}$, s'apparente donc à celle d'un fluide macroscopique, à la différence près qu'est présent dans les équations de Madelung le potentiel V_{qu}, dont l'origine est purement quantique.

Cette formulation de l'équation de Schrödinger a l'avantage d'être bien plus intuitive que la formulation usuelle. On traite en effet dans ce cas d'un fluide, de sa densité et de sa vélocité, deux quantités réelles, en lieu et place d'une amplitude de probabilité complexe.

2.3 La projection des équations de Madelung

Le lecteur averti aura remarqué que les quantités ρ et $\vec{v}$ sont fonction du temps mais aussi des n variables de position $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n$. Il est donc nécessaire, si l'on veut être en mesure d'exploiter ces équations et de traiter un système de grande taille, de les projeter dans l'espace réel.

On introduit pour ce faire les variables projetées ρ_0 et $\vec{v}_0$, définies par:

$$\rho_0(\vec{r}, t) = \int \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_n \tag{2.9}$$

et

$$\vec{v}_0(\vec{r}, t) = \frac{\int \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t)\vec{v}_1(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_n}{\int \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \ldots d\vec{r}_n}, \tag{2.10}$$

où $\vec{v} = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n)$.

À partir de l'équation de continuité 2.7, que l'on intègre selon les $n-1$ variables $\vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n$, on retrouve aisément une équation de continuité mettant en jeu les quantités ρ_0 et $\vec{v}_0$:

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \vec{\nabla}_0 . (\rho_0 \vec{v}_0) = 0. \tag{2.11}$$

Afin de retrouver une équation d'Euler du type de l'équation 2.8 pour les quantités projetées ρ_0 et $\vec{v}_0$, on part de l'expression $m\frac{\partial \vec{v}_0}{\partial t}$:

$$m\frac{\partial \vec{v}_0}{\partial t} = m\frac{\int \frac{\partial \rho}{\partial t}\vec{v}_1}{\rho_0} + m\frac{\int \rho \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}}{\rho_0} - \vec{v}_0 \frac{\frac{\partial \rho_0}{\partial t}}{\rho_0}. \tag{2.12}$$

Le premier terme de la partie droite de l'équation 2.12 peut, grâce à l'équation 2.7, se réécrire sous la forme

$$m\frac{\int \frac{\partial \rho}{\partial t}\vec{v}_1}{\rho_0} = -m\frac{\int \vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{v})\vec{v}_1}{\rho_0}. \tag{2.13}$$

Le second terme devient, par l'équation 2.8:

$$m\frac{\int \rho\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}}{\rho_0} = \frac{-\int \rho(\vec{v}\cdot\vec{\nabla})\vec{v}_1 - \int \rho\vec{\nabla}_1(V+V_{qu})}{\rho_0}. \tag{2.14}$$

On décompose V sous la forme $V = \sum_i V_{ext}(\vec{r}_i) + V_{ee}$. L'intégrale dans l'équation 2.14 portant sur les variables $\vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_n$, on peut extraire de cette équation le terme correspondant à l'action du potentiel extérieur V_{ext}:

$$m\frac{\int \rho\frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t}}{\rho_0} = \frac{-\int \rho(\vec{v}\cdot\vec{\nabla})\vec{v}_1 - \int \rho\vec{\nabla}_1(V_{ee}+V_{qu})}{\rho_0} - \vec{\nabla}V_{ext}. \tag{2.15}$$

Enfin, le troisième terme de l'équation 2.12 se simplifie en utilisant l'équation de continuité 2.11:

$$\vec{v}_0\frac{\frac{\partial \rho_0}{\partial t}}{\rho_0} = -\vec{v}_0\vec{\nabla}_0\cdot\vec{v}_0 - \vec{v}_0\frac{(\vec{\nabla}_0\rho_0\cdot\vec{v}_0)}{\rho_0}. \tag{2.16}$$

Il vient alors que l'équation 2.12 peut se réécrire sous la forme:

$$m\frac{\partial\vec{v}_0}{\partial t} = -m\frac{\int\vec{\nabla}\cdot(\rho\vec{v})\vec{v}_1}{\rho_0} + (\vec{\nabla}_0\cdot\vec{v}_0)\vec{v}_0 + \vec{v}_0\frac{(\vec{\nabla}_0\rho_0\cdot\vec{v}_0)}{\rho_0} + \frac{-\int\rho(\vec{v}\cdot\vec{\nabla})\vec{v}_1 - \int\rho\vec{\nabla}_1(V_{ee}+V_{qu})}{\rho_0} - \vec{\nabla}V_{ext}. \quad (2.17)$$

En ajoutant le terme $m(\vec{v}_0\cdot\vec{\nabla}_0)\vec{v}_0$ à l'équation précédente, et en introduisant une fonctionnelle $\vec{F}(\rho_0,\vec{v}_0)$, qui regroupe tous les membres de droite de l'équation sauf l'action du potentiel extérieur V_{ext}, on obtient une équation de type Euler pour $\vec{v}_0$:

$$m(\frac{\partial\vec{v}_0}{\partial t} + (\vec{v}_0\cdot\vec{\nabla})\vec{v}_0) = \vec{F}(\rho_0,\vec{v}_0) - \vec{\nabla}(V_{ext}). \quad (2.18)$$

Il n'y a pas de démonstration mathématique concernant l'existence de la fonctionnelle $\vec{F}$. Cependant certains arguments physiques peuvent être avancés. En effet, les quantités ρ et $\vec{v}$ ne sont pas quelconques (dans ce cas $\vec{F}$ n'existerait pas). Il faut tout d'abord se rappeler que la fonction d'onde d'un système de n électrons est antisymétrique. Les quantités ρ et $\vec{v}$ sont donc symétriques. D'autres part, on le voit dans l'équation 2.8, les forces extérieures exercées sur le système ont la même action sur les différentes coordonnées $\vec{r}_1,\vec{r}_2,\ldots,\vec{r}_n$. Le fluide de probabilité évolue donc dans un espace multidimensionnel, mais en conservant une forte symétrie. On peut donc supposer qu'un système d'électrons qui évoluerait depuis son état fondamental sous l'effet de forces extérieures resterait dans un état pour lequel la fonctionnelle $\vec{F}$ existerait.

2.4 Méthode de résolution

Deux approximations empiriques sont successivement appliquées pour résoudre les équations de Madelung projetées.

Premièrement, on modélise le fluide de densité électronique, de façon originale, par un ensemble de pseudo-particules. On fait ainsi l'analogie avec les fluides macroscopiques, qui sont eux-même des ensembles de particules — atomes ou molécules. On introduit ainsi N particules par électron du système, soit $n \times N$ pseudo-particules au total. Chaque pseudo-particule représente donc un $N^{ième}$ d'électron, et a donc une masse de m/N et une charge de $-e/N$. La résolution des équations de Madelung projetées consistera donc à calculer numériquement les trajectoires des pseudo-particules, ces trajectoires devant modéliser approximativement les mouvements du fluide de densité de probabilité. On choisira en pratique $N = 10$. Cette valeur donne un comportement réaliste au modèle et permet également de traiter des systèmes de grande taille.

Deuxièmement, il s'agit de prendre en compte l'action de $\vec{F}$ dans l'équation 2.18. Si l'on considère un paquet d'onde libre, c'est-à-dire soumis uniquement à la fonctionnelle $\vec{F}$, cette dernière a pour action, en première approximation, d'étaler le paquet d'onde. On introduira donc une force répulsive entre les pseudo-particules, qui prendra en compte grossièrement cet effet de la fonctionnelle $\vec{F}$. Un regroupement de pseudo-particules libres aura donc tendance à s'étaler dans l'espace.

Au vu de l'équation d'Euler 2.18, chaque volume élementaire du fluide de probabilité est soumis au champ de force extérieur $-\vec{\nabla}V_{ext}$ — qui dérive du potentiel V_{ext}. Ainsi, de la même manière qu'un volume d'air est soumis à la gravité car chacun de ses atomes y est soumis, les pseudo-particules seront sujettes, en plus de la force d'interaction répulsive, à ce même champ $-\vec{\nabla}V_{ext}$. Ce champ est le champ

électrostatique créé par les noyaux atomiques. Lorsque l'on souhaitera introduire l'action du champ électrique $\vec{E}$ du laser qui sera appliqué lors des simulations d'explosion, il suffira simplement de soumettre les pseudo-particules à ce champ électrique, c'est-à-dire de leur appliquer une force égale à $-\frac{e}{N}\vec{E}$.

Nous nous sommes restreints jusqu'à présent à l'évolution des électrons, alors que les systèmes qui seront étudiés (agrégats d'atomes) comporteront bien entendu des noyaux atomiques. Ces derniers ayant une masse bien plus élevée que celle des électrons, nous les traiterons comme des particules classiques. Nous nous restreindrons dans cette étude, qui se veut qualitative, à des atomes à un seul électron évoluant dans un espace à deux dimensions.

Le modèle créé se résume donc à un modèle de dynamique moléculaire avec deux types de particules, les protons d'une part et les pseudo-particules représentant les électrons d'autre part. La force d'interaction entre deux protons d'une part, et un proton et une pseudo-particule d'autre part, est naturellement la force d'interaction coulombienne. La force d'interaction entre deux pseudo-particules sera déterminée selon la méthode exposée dans la section suivante.

2.5 Potentiels d'interaction

Dans la section précédente, nous avons introduit une force répulsive entre les pseudo-particules, sensée prendre en compte en première approximation l'action de la fonctionnelle $\vec{F}$ dans les équations de Madelung projetées. Il s'agit donc désormais de déterminer cette force d'interaction.

Le comportement du fluide d'électrons, d'après les équations de Madelung projetées, dépend uniquement du nombre d'électrons considérés, et donc indirectement de la nature des atomes en question, à travers le numéro atomique Z. Comme dans

notre étude nous nous cantonnons à des atomes à un seul électron (notre approche est qualitative), nous modifierons le potentiel d'interaction V_{pseudo} entre les pseudo-particules selon les différents types d'atomes que nous souhaiterons modéliser.

Il s'agit donc de déterminer, empiriquement, le potentiel d'interaction entre les pseudo-particules, de façon à obtenir des systèmes atomiques aux comportements réalistes. Nous détaillerons dans les paragraphes qui suivent ce que nous entendons par "réaliste".

La détermination du potentiel d'interaction V_{pseudo} se fait sous certaines contraintes. La première contrainte est que ce potentiel doit être coulombien à longues distances. En effet, à longues distances, la corrélation entre les électrons s'annule. Ainsi, si l'on considère deux paquets d'ondes, représentant deux électrons, suffisamment distants l'un de l'autre, la force qu'exerce l'un des paquets d'onde sur l'autre est simplement la force d'interaction coulombienne. Cela est réalisé sous la condition $V_{pseudo}(r) \sim_{r\to\infty} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2 r}$.

Ensuite, la force d'interaction entre pseudo-particules doit être suffisamment grande à courte distance pour empêcher le nuage électronique de s'effondrer sur les noyaux atomiques.

Bien que l'espace des possibilités pour V_{pseudo} soit très grand, nous nous sommes limits, pour des raisons d'efficacité de calcul numérique mais aussi de simplicité, à des potentiels dont les forces qui en dérivent sont des combinaisons d'une force en $1/r^2$ et d'une force en $1/r^3$ (un ajustement est opéré de manière à annuler la singularité en $r = 0$). Notons que de telles forces répondent aux contraintes sus-citées.

L'ajustement de la force d'interaction $\vec{f}_{pseudo} = -\vec{\nabla} V_{pseudo}$ se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord, on ajuste cette force dans le cas d'un système d'un seul

atome, de telle sorte que le nuage des pseudo-particules soit correctement réparti autour du noyau atomique dans l'état fondamental. L'état fondamental est obtenu de la sorte: on dispose de façon aléatoire les N pseudo-particules autour du noyau atomique. On fait ensuite évoluer temporellement le système — le noyau est fixé — tout en imposant une force de freinage aux pseudo-particules d'électrons. Une fois que toute l'énergie (ou presque) a été dissipée par la force de freinage, le système se trouve alors dans l'état fondamental, et l'on peut observer la répartition des pseudo-particules.

Le modèle doit ensuite, pour être réaliste, être en mesure de reproduire la dynamique de deux atomes, à savoir attraction à longue distance, et répulsion à courte distance. On cherche à obtenir, toujours en faisant varier $\vec{f}_{pseudo}$, un potentiel d'interaction entre deux atomes du type Lennard-Jones. Le potentiel d'interaction entre deux atomes — c'est-à-dire entre deux ensembles "noyau+N pseudo-particules" — est mesuré "expérimentalement". On dispose deux noyaux à une distance de quelques dizaines d'angströms. Tout en gardant ces deux noyaux fixes, on place dans l'état fondamental N pseudo-particules autour de chacun des noyaux, selon la même méthode qu'exposée précédemment. Puis on laisse évoluer temporellement le système, en ayant pris soin de donner une vitesse initiale aux noyaux de manière à ce qu'ils se dirigent l'un vers l'autre. Si la vitesse de collision est assez faible, on peut considérer que l'énergie des électrons est stationnaire; ces derniers restent dans l'état fondamental. Par la conservation de l'énergie mécanique des noyaux, on peut calculer le potentiel d'interaction interatomique: $V_{at} = -(\frac{\partial r}{\partial t})^2$ à une constante près, où r est la distance entre les noyaux. En modifiant correctement la force $\vec{f}_{pseudo}$, il est possible d'obtenir une courbe de $V_{at}(r)$ similaire à celle d'un potentiel de Lennard-Jones, et d'ajuster pour ce potentiel la distance interatomique d'équilibre ainsi que la profondeur du puits de potentiel, en fonction du type d'atomes que l'on souhaite modéliser — ici, gaz rare ou diélectrique.

Enfin, le modèle ayant pour fin d'étudier l'interaction entre les atomes modélisés et une onde électromagnétique, il est important d'avoir des systèmes avec des niveaux d'énergie réalistes, c'est-à-dire une structure de bande en adéquation avec le matériau sensé être représenté. Pour ce faire, on place un ensemble de noyaux atomiques selon un réseau triangulaire — nous rappellons que nous travaillons dans un espace deux dimensions. On relaxe dans un premier temps les électrons, les noyaux étant fixes, puis on libère les noyaux en les freinant, jusqu'à obtenir un agrégat ayant une température de quelques dizaines de Kelvin. Cet agrégat est ensuite soumis à des irradiations électromagnétiques de faibles puissances, et de fréquences différentes. L'observation de l'excitation électronique en fonction de la fréquence permet d'en déduire les niveaux d'énergie et de vérifier que le gap d'énergie est cohérent avec le type d'atome que l'on souhaite modéliser. Là encore, l'ajustement de la force $\vec{f}_{pseudo}$ permet de faire varier le gap, notamment à travers le rayon du nuage électronique.

Comme l'on peut s'en douter, la détermination de bons potentiels V_{pseudo} est un travail long et fastidieux, puisque l'ajustement de l'une des caractéristiques évoquées précédemment — taille du nuage électronique, distance interatomique, énergie de liaison interatomique, gap des niveaux d'énergie — modifie les autres caractéristiques. A toutes fins utiles, nous donnons les forces utilisées dans notre étude pour modéliser, de façon qualitative, les gaz rares et les diélectriques. Pour les gaz rares, la force $\vec{f}^{gr}_{pseudo}$ est définie par:

$$\vec{f}^{gr}_{pseudo}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2}\left(\frac{\vec{r}}{(r+0.1)^3}\frac{r}{r+0.45} + 0.358\frac{\vec{r}}{(r^2+0.01)^2}\right) \tag{2.19}$$

Pour les diélectriques, la force $\vec{f}^{di}_{pseudo}$ est donnée par:

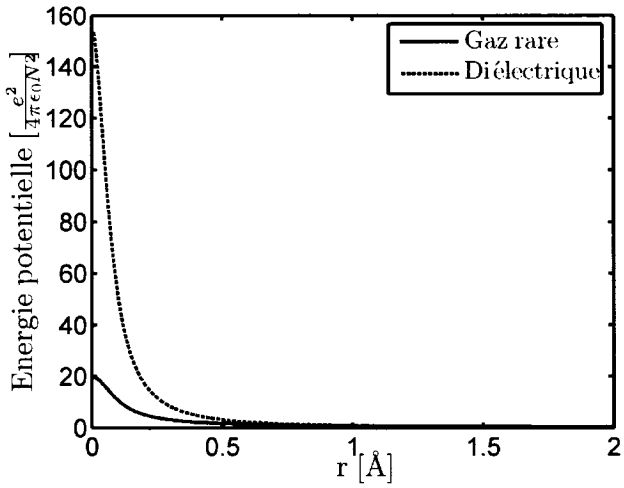

Figure 2.1 Courbes des potentiels d'interaction entre pseudo-particules dans le cas du gaz rare et du diélectrique, en fonction de la distance interparticules r.

$$\vec{f}^{di}_{pseudo}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2}\frac{\vec{r}}{(r+0.1)^3} & \text{si } r \geq 3\mathring{A}, \\ 1.549\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2}\frac{\vec{r}}{(r^2+0.005)^2} & \text{si } r \leq 3\mathring{A}. \end{cases} \tag{2.20}$$

Dans les deux expressions ci-dessus, les distances sont supposées être exprimées en Å.

Dans la figure 2.1 sont tracés les potentiels dont dérivent les forces $\vec{f}^{gr}_{pseudo}$ et $vec f^{di}_{pseudo}$.

CHAPITRE 3

ARTICLE SOUMIS LA REVUE *PHYSICAL REVIEW A*: COULOMB EXPLOSION INDUCED BY INTENSE, ULTRASHORT LASER PULSES IN TWO-DIMENSIONAL CLUSTERS

Authors: Vincent MIJOULE, Laurent J. LEWIS and Michel MEUNIER

3.1 Introduction

During the last decade, the concept of Coulomb explosion has emerged as a fundamental phenomenon underlying the dynamics of condensed matter irradiated by very intense and very short laser pulses. Since the introduction of the theoretical foundations,(Ditmire, 1996) extensive work has been carried out, both experimentally(Wabnitz, 2002; Lezius, 1997; Dorchies, 2005) and theoretically,(Krainov, 2002) to understand the mechanisms leading to Coulomb explosion.

The recent advent of femtosecond lasers has made it possible to ionize matter extremely quickly, i.e., on timescales for which the nuclei stay fixed; the resulting positive space charge has been assumed to play an important role in various physical processes, such as rare-gas cluster explosion, laser ablation, and nanoparticle fragmentation. It has been demonstrated(Wabnitz, 2002; Lezius, 1997) that the ions emitted by the explosion of rare-gas clusters present a strong degree of correlation between charge and energy, suggesting that the mechanism is of electrostatic origin and invalidating previous analysis based on hydrodynamic models. A similar charge-energy correlation has been reported in the case of ions expulsed from surfaces by laser ablation.(Stoian, 2002) Last, Coulomb repulsion has been assumed

to play a key role in the non-thermal fragmentation of metallic nanoparticles.(Link, 1999)

Most theoretical investigations of Coulomb explosion have dealt with rare-gas clusters exposed to infrared laser pulses. Recent papers, corroborating experimental results, have focused on an exhaustive description of the explosion dynamics, including electron heating processes,(Fomichev, 2005; Saalmann, 2003) plasma(Fomichev, 2005; Taguchi, 2004) and ionization(Véniard, 2002; Saalmann, 2002; Last, 1999; Jungreuthmayer, 2004) mechanisms, and nuclei acceleration.(Rusek, 2005; Ishikawa, 2000; Last, 2000) However, most of these studies have been carried out within the framework of classical models, using particle-in-cell(Pukhov, 1999; Eloy, 2001) or molecular dynamics computer simulation codes. These approaches have brought several important insights into the physics of the problem. Yet the treatment of electrons as point particles poses the problem of electronic screening, and thus of the stability of the low-energy states. The recent works of Rusek *et al.*(Rusek, 2001) and Fennel *et al*(Fennel, 2004) must be mentioned as first attempts to solve this problem by using a Thomas-Fermi electron-gas model and a Thomas-Fermi-Vlasov method, respectively.

In the present work, we introduce a simple, yet powerful, semi-quantum model based on the Madelung hydrodynamic formulation of quantum mechanics, which turns out to present some similarities with the model of Rusek *et al.* In essence, the model consists in representing the electron density of probability "fluid", $\int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n)|^2 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n$, where $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n)$ is the wave function of the n-electrons system, by an ensemble of pseudoparticles, thus establishing the parallel with macroscopic fluids. Our model intrinsically takes into account both the classical and the quantum nature of matter, thus allowing a proper description of the behavior of the systems at both low energies (thermodynamical regime) and high energies (Coulomb explosion regime).

We use this approach to study two-dimensional models for rare-gas clusters (containing 73 atoms) irradiated by sub- and above-bandgap laser pulses (i.e long- and short-wavelength pulses relative to the material absorption threshold), as well as dielectric clusters (73 and 685 atoms) under sub-bandgap laser pulses, in both cases at various intensities. Our method provides a complete description of rare-gas clusters under sub-bandgap pulses, i.e in the multiphoton absorption regime, and thus confirms the predominance of Coulomb explosion in the explosion dynamics in this case. For above-bandgap pulses, our results extend those of Rusek *et al.*, and reveal a crossover from hydrodynamic expansion to Coulomb explosion in the cluster dynamics. Last, we study dielectric clusters and the influence of size on the explosion mechanism, and demonstrate that Coulomb explosion is the dominant mechanism in this case too; our results reproduce the observed non-thermal fragmentation of nanoparticles. We begin with a brief description of the model.

3.2 Methodology

3.2.1 Quantum fluid dynamics equations

As noted earlier, most studies of Coulomb explosion have been carried out using essentially classical models. Since the very first simulations of clusters,(Rose-Petruck, 1996) several improvements have been proposed to take into account the fundamentally quantum character of matter. As an example, one can mention the Ammosov-Delone-Krainov equations(Ammosov, 1986) for the tunnel ionization of electrons. However, in all of these approaches, the electrons are treated as point particles, thus making it impossible to explicitly take into account the molecular binding between the atoms. In fact, the inherent instability of charged particle systems forbids any regime other than Coulomb explosion to be studied, i.e., the

Coulomb explosion is, in some sense, built into the models. The present two-dimensional model resolves this problem by regarding the electrons as non-local particles, as explained in details below. It is based on the Madelung formulation of the Schrödinger equation, also called quantum fluid dynamics (QFD). (See Ghosh *et al.*(Ghosh, 1982) for an exhaustive review.) Our model thus allows the simultaneous study of both thermal and Coulomb explosion regimes which, as we will demonstrate, is a definite advantage.

The Madelung equations are obtained by a transformation of the Schrödinger equation into a continuity equation and an Euler-type equation of motion. Writing the time-dependent wave function $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t)$ of a n-electron system subject to a potential $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t)$ — basically the potential of the ions plus the electronic repulsions — as

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t) = R(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t) e^{iS(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t)/\hbar}, \tag{3.1}$$

the time evolution of R and S is given by:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \tag{3.2a}$$

and

$$m_e \rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = -\rho \vec{\nabla} (V + V_{qu}), \tag{3.2b}$$

where m_e is the mass of the electron, with

$$\rho = R^2, \tag{3.3a}$$

$$\vec{v} = \vec{\nabla} S / m_e, \tag{3.3b}$$

$$V_{qu} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\vec{\nabla}^2 R}{R}. \tag{3.3c}$$

One can immediately see the similarity of the time evolution equations for the electron density probability fluid with those for a classical macroscopic fluid. The main difference lies in the additional purely quantum potential V_{qu}. Because they are expressed in terms of two real numbers — the density of the fluid ρ and its velocity $\vec{v}$ — the QFD formulation of quantum mechanics is more intuitive than the Schrödinger formulation, expressed in terms of a complex probability amplitude.

In order to exploit the QFD equations, it is necessary to project them from the multi-dimensional space onto real space, since ρ and $\vec{v}$ are functions of the n position variables $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n$. To this effect, we introduce the two projected quantities

$$\rho_0(\vec{r}, t) = \int \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n \tag{3.4}$$

and

$$\vec{v}_0(\vec{r}, t) = \frac{\int \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t) \vec{v}_1(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n}{\int \rho(\vec{r}, \vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n, t) d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_n}. \tag{3.5}$$

Note that $\vec{v} = (\vec{v}_1, \vec{v}_2, \ldots, \vec{v}_n)$ in Eq. (3.3b). Upon integrating Eqs. (3.2a) and (3.2b) over the $n-1$ variables $\vec{r}_2, \cdots, \vec{r}_n$, we obtain the equations of motion for ρ_0 and $\vec{v}_0$ assuming the existence of a certain functional $\vec{F}$:

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_0 \vec{v}_0) = 0 \tag{3.6a}$$

and

$$m_e \rho_0 [\frac{\partial \vec{v}_0}{\partial t} + (\vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}_0] = \vec{F}(\rho_0, \vec{v}_0) - \rho_0 \vec{\nabla}(V_0). \tag{3.6b}$$

The functional $\vec{F}$ describes the motion of the electron fluid in absence of the "external" potential V_0 (the potential of the ions). It is certainly a very complicated object which cannot be computed in practice; it includes the electronic Coulomb repulsion and the quantum potential V_{qu}. To a first approximation, it is responsible for the spreading of the electron wave functions. The laser interaction will be taken

in account by simply adding the electric force $-\rho ne\vec{E}$ in the right-hand side of Eq. (3.6b).

As a central feature of our model, by analogy with macroscopic fluids, we represent the probability fluid ρ_0 by an ensemble of pseudoparticles. The density of probability fluid of the n-electron system is thus represented by nN point pseudoparticles (N per electron), whose mass and charge are m_e/N and $-e/N$, respectively. From Eq. (3.6b), one sees that the pseudoparticles are subject to external forces, as in the case of (classical) point electrons. More specifically, the action of F is introduced via a repulsive force between the pseudoparticles; this force is chosen empirically and consequently can be adjusted according to the type of material considered (here, rare gas or dielectric), as discussed in detail in the following section. As usual, the nuclei are also considered as classical point particles, a reasonable approximation in view of their large mass compared to that of the electron. Finally, we assume that each atom possesses a single electron, which is sufficient for the purpose of the present qualitative study of Coulomb explosion.

The advantage of this approach is that both the ions and the electron pseudoparticles can be dealt with using the standard molecular-dynamics toolbox. One needs only define the three types of interactions involved: ion-ion, ion-pseudoparticle, and pseudoparticle-pseudoparticle. (i) The ion-ion potential V_{n-n} is simply the Coulomb interaction $V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\frac{e^2}{r}$. (ii) The ion-pseudoparticle interaction V_{e-n} is also Coulombic: $V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi N\epsilon_0}\frac{e^2}{r}$. In practice, these two potentials are smoothed at $r = 0$ in order to avoid the singularity. (iii) The interaction between pseudoparticles is chosen empirically, depending on the type of material under consideration, with however the following constraints: it must be Coulombic at long range — since we are dealing with electrons — and stronger than Coulomb at short distances in order to prevent the electron pseudoparticles to collapse on the nuclei. The potentials used in the present study are described below.

Other computational details are as follows: The number of pseudoparticles per electron N is chosen equal to 10; while not large, this value is sufficient to ensure proper physical behaviour while allowing relatively large systems to be dealt with. The equations of motion were integrated using the Verlet algorithm with a time-step of 10^{-18} seconds. A one-picosecond run takes about two hours for a 73-atom cluster (803 particles in total) on a good personal computer.

3.2.2 Interaction potentials

The pseudoparticle-pseudoparticle interaction can be adjusted so as to describe different types of materials. In the present case, they were chosen to represent two different materials: the first has properties similar to those of rare gases; and the second would be typical of a generic solid insulator which we will simply call "dielectric". This must of course be understood very loosely, as our model is meant to be qualitative rather than quantitative. The following conditions were imposed in determining the potentials: First, the electron cloud should have the "correct" size (1-2 Å) and possess an acceptable distribution around the nuclei; this will be illustrated below. Second, the interatomic potential should be Lennard-Jones-like (attractive at long range and repulsive at short range), with an equilibrium distance of a few (3-4) Angströms, and a binding energy of a few hundred K for rare-gas atoms or a few thousand K for dielectrics. Last, the absorption spectrum should be typical of the material studied. The expression of the potentials are given explicitly in App. A.

The search for the potentials V_{e-e} is otherwise intuitive and empirical. In practice, the potential is first tested on a simple one-atom system (i.e., the hydrogen atom). It is verified that the electron pseudoparticles are correctly localized around the nucleus. A two-atom system is examined next. The initial state of the system is as

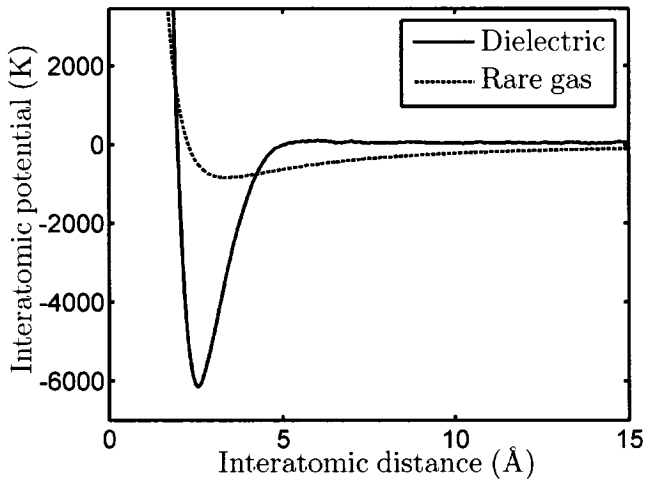

Figure 3.1 Interatomic potentials as a function of distance, for rare-gas atoms (dotted line) and dielectric atoms (full line).

follows: the two nuclei are fixed at a given distance and the electron pseudoparticles are relaxed so that the electrons can reach their ground state. (The system is not globally in its ground state since the nuclei are not at the minimum-energy distance). The nuclei are then given a small velocity toward one another and released; they first attract, then repel, and the energy is calculated as a function of distance. Finally, the potentials are tested on clusters; the ground state is obtained in two steps: first, relaxation of the pseudoparticles with fixed nuclei, then relaxation of the whole system.

The interatomic potentials for the two materials considered here are displayed in Fig. 3.1. One observes that the potentials are very much Lennard-Jones shaped, with equilibrium distances and binding energies typical of rare gases and dielectrics, respectively. The corresponding 73-atom clusters are presented in Fig. 3.2; as expected, the systems possess the usual triangular structure (modulo the distortions induced by the surfaces). One important difference between the two clusters is al-

ready visible: the electron clouds in the rare-gas cluster are (as they should) much more localized in the immediate vicinity of the nuclei than in the dielectric cluster, suggesting an electronic binding between the nuclei. The present method thus yields ground state configurations which are realistic. In addition, the configurations were found to be long-lived, the clusters exhibiting a realistic thermodynamic behaviour over extended periods of time.

We have performed light absorption simulations on the 73-atom clusters in order to confirm the nature of the materials. To do this, we calculated the energy absorbed by the clusters for very low intensities and long laser pulses at various frequencies. The results are presented in Fig. 3.3. The two clusters exhibit a threshold in energy below which light is not absorbed — as expected much larger in the rare-gas cluster than in the dielectric cluster.

3.3 Rare-gas clusters irradiated by sub-bandgap photons

3.3.1 Results and observations

We have performed a series of calculations at various laser intensities (i.e., various values of the electric field) for the rare-gas cluster. The cluster, initially given a temperature of a few K, is illuminated with a 100-fs pulse, Gaussian in time, arriving "from the top" (z direction). The laser is circularly polarized, and its frequency ω is set to 1.59×10^{14} Hz, corresponding to a long-wavelength photon with energy much lower than the gap. The associated electric field varies from 0 to 4.3×10^{10} Vm^{-1}. As an indication, the latter value of the electric field would correspond in the three-dimensional case to an intensity of 5.6×10^{13} Wcm^{-2}. The results of the simulations after 1 ps are presented in Fig. 3.4 in terms of energy of the nuclei, electronic energy, ionization level (i.e., fraction of the electrons ejected),

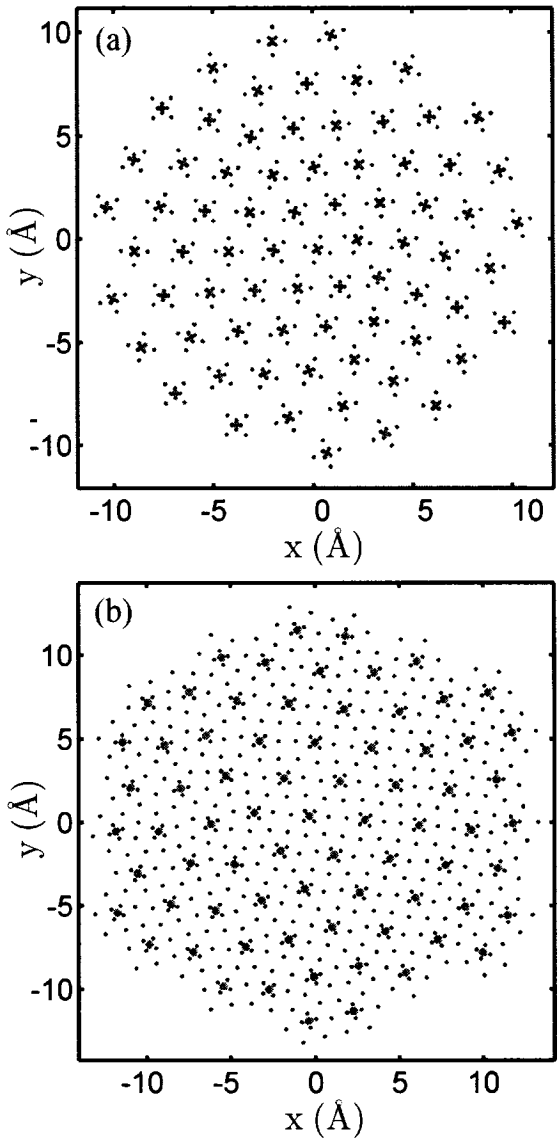

Figure 3.2 (Color online) Top view of (a) the 73-atom rare-gas cluster and (b) the 73-atom dielectric cluster in their ground state. The large dots represent the nuclei and the small dots represent the electron pseudoparticles. Note that some electron pseudoparticles are not clearly seen in the figure because they are too close to the nuclei.

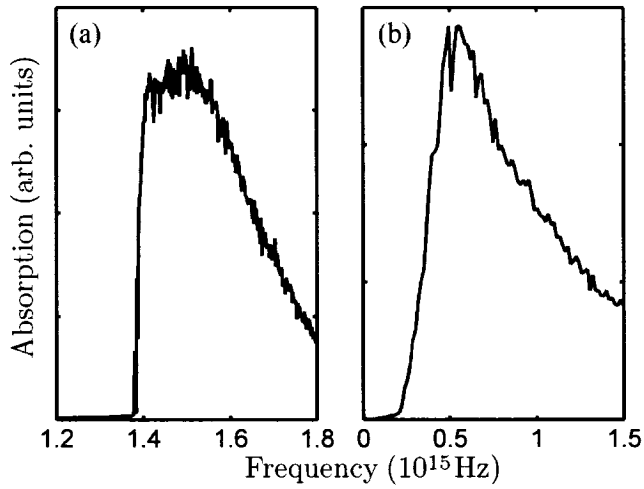

Figure 3.3 Absorption spectrum for (a) the 73-atom rare-gas cluster and (b) the 73-atom dielectric cluster.

and external radius of the cluster.

Our simulations reveal, and this is a most notable feature, a sudden change in the behavior of the cluster at a value of the electric field $\mathbf{E}$ of about 0.5×10^{10} Vm^{-1}. A slight variation of $\mathbf{E}$ dramatically changes the response of the system in the "critical" zone: as can be seen clearly in Fig. 3.4(a), the mean ion energy increases by many orders of magnitude at the critical intensity; the ionization process begins [3.4(c)] and the cluster starts expanding [3.4(d)]. The transition between the two regimes is perhaps best appreciated from the electronic energy, shown in Fig. 3.4(b). The critical intensity is the ablation threshold.

Below the critical intensity, the energy transferred from the laser to the solid is very low, almost unobservable. Indeed, the electrons are just weakly excited, with no influence on the nuclei dynamics, and evidently no ionization. The cluster is "transparent". Above the critical intensity, the laser light gives rise to a sufficient density of photons in the cluster to induce multi-photon absorption. (Recall that

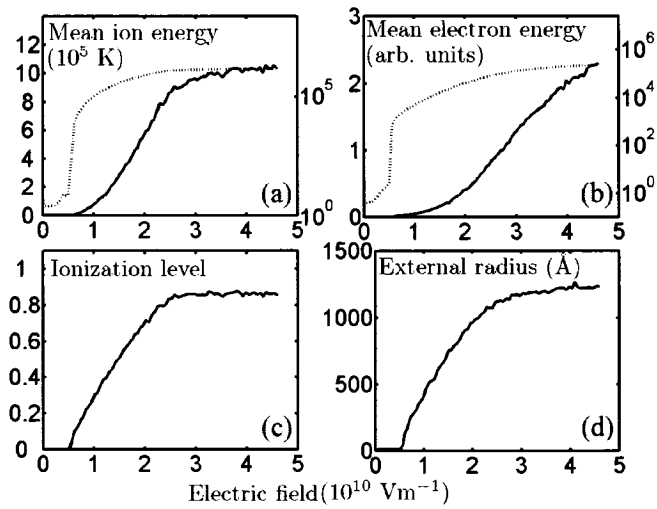

Figure 3.4 Characteristics of the 73-atom rare-gas cluster irradiated by a long-wavelength pulse, after 1 ps, as a function of electric field (i.e., laser intensity): (a) mean ion energy (dashed line: log scale); (b) mean electron energy, obtained by summing the pseudoparticles energies (dashed line: log scale); (c) ionization level, i.e., fraction of the electrons which have been ejected out of the cluster; (d) external radius, defined as the distance from the most distant ion to the center of the initial cluster.

the photon energy is much lower than the gap). This strongly non-linear state can be divided into two stages, as we now discuss.

(1) The first stage occurs at relatively low intensities, just above the ablation threshold. The kinetic energy of the nuclei and the ionization level of the cluster increase dramatically as the laser intensity increases; the cluster eventually explodes, more violently so at larger intensities, as can be appreciated from the external radius of the cluster, which increases with the intensity. During the laser pulse (100 fs), part of the electrons are ejected from the cluster; the remaining electrons are no longer coherent with the (still) well-organized ground-state structure. Electron pseudo-particles hop from one ion to another, indicating that the system is in an excited state. However, the great mobility of the free electrons is such that they reorganize very quickly about the ions (within a few fs); as a result, there is no obvious local (atomic scale) irregularity in the electron density once the pulse has passed. A few tens of fs after the beginning of the pulse, the nuclei have acquired a significant amount of energy and the cluster explodes. The fundamental mechanism underlying such an increase in ion energy over such a short period of time (1 ps) is obviously non-thermal. We will demonstrate in the following section that this phenomenon is the Coulomb explosion.

(2) At higher intensities, for $\mathbf{E} \gtrsim 3 \times 10^{10}$ Vm^{-1}, the intensity of the explosion saturates. Indeed, beyond a given laser intensity, almost all the electrons have been ejected so that further increasing the intensity does not change the behavior of the system.

In order to study the critical zone between non-ablation and ablation regimes in more detail, additional simulations have been performed using pulse durations of 25 fs, 50 fs, and 200 fs. In fact, because of the strongly nonlinear sensitivity of the system to the applied field, the pulse duration is an appropriate parameter for

tuning the energy transmitted to the cluster and for studying the critical regime.

The critical intensity (or ablation threshold) is essentially independent of the pulse duration because it depends on the photon energy and on the energy gap. However, the critical zone, i.e., the zone over which a partial explosion takes place (see below), does depend on the pulse duration, and spreads over an increasing range of intensities as the pulse duration decreases. This is clearly demonstrated in Fig. 3.5, where the ion energy distribution as a function of intensity for different pulse durations is displayed.

In the critical zone, the explosion is partial: the external layers of the cluster are ejected but the core remains more or less bound, then evolves thermally. The transition between the two regimes discussed above is continuous, and results in the splitting (indicated by the black diagonal line) of the distribution in terms of high-energy ions (outer shells) and low-energy ions (core). As the intensity increases, the population of high-energy ions increases and that of low-energy ions decreases, until the explosion is total. These observations will be further discussed in the following sections.

3.3.2 Coulomb explosion

In order to ensure that the ejection process is indeed due to a Coulomb explosion, and not the consequence of a hydrodynamic process, we plot in Fig. 3.6 the relation between the mean ion energy $\bar{E}$ and the mean ion charge $\bar{Q}$, both taken at the end of the simulation (i.e., after 1 ps). Ishikawa *et al.*(Ishikawa, 2000) have proposed a method to distinguish the Coulomb explosion regime from the hydrodynamic expansion regime which we briefly summarize here.

In a Coulomb explosion, the electrostatic potential energy of the charged ions is con-

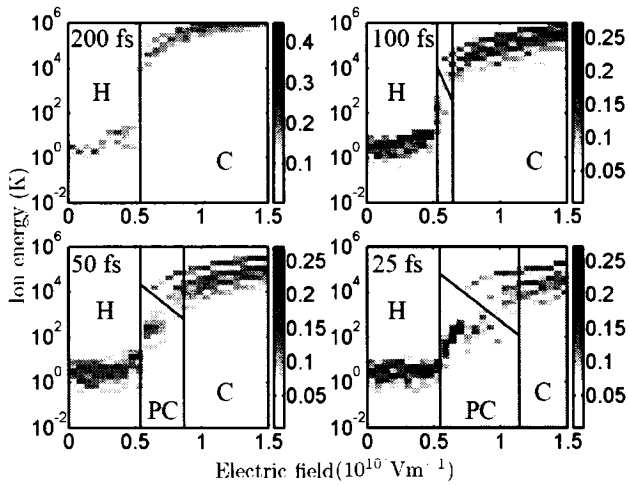

Figure 3.5 (Color online) Ion energy distribution after 1 ps for different pulse durations (200fs, 100fs, 50fs, 25fs). The critical regime is outlined by the two vertical lines. The diagonal line separates high- and low-energy atoms, thus marking the Coulomb explosion; H = hydrodynamics; C = Coulomb explosion; PC = partial Coulomb explosion.

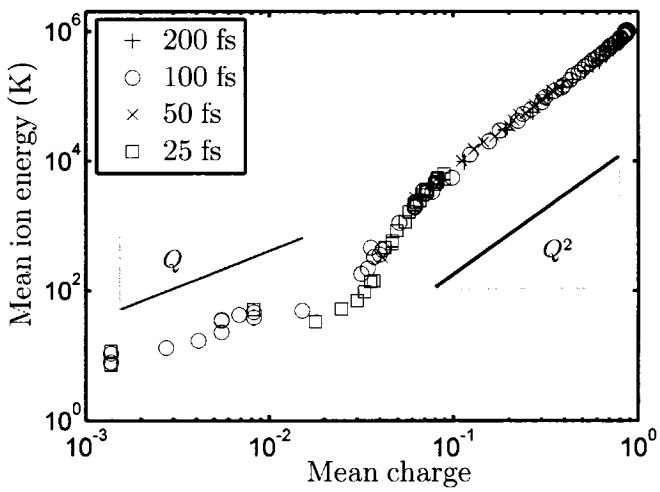

Figure 3.6 Mean energy of the ions as a function of the mean charge, for different pulse durations. The laser intensity is an implicit parameter.

verted into kinetic energy. Since the potential energy has a quadratic dependence on the charge of the ions, the mean ion energy $\bar{E}$ should be proportional to the square of the mean charge $\bar{Q}$. The data of Fig. 3.6 indicates that this is indeed the case, within statistical uncertainty, for high ionization levels. In the hydrodynamic regime, now, the energy transferred to the ions is the thermal energy of the hot electrons, which is proportional to $\frac{3}{2}k_b\bar{Q}T_e$ (k_b is the Boltzmann constant).(Ditmire, 1996) Assuming that the electronic temperature T_e does not depend much on $\bar{Q}$, the hydrodynamic regime should exhibit a linear energy-charge relation. However, $\bar{Q}$ and T_e both depend on the laser intensity; T_e therefore depends on $\bar{Q}$ implicitly and the energy-charge relation may not be that simple. Nevertheless, it appears to be roughly linear, as indicated in Fig. 3.6. In any case, a crossover from the high-energy Coulomb explosion regime to a low-energy regime is clearly visible at $\bar{Q} \approx 0.05 - 0.1$; the latter, as will be demonstrated below, is the hydrodynamic regime.

Only the Coulomb explosion regime leads to significant ion energies, and therefore this is obviously the mechanism responsible for the disintegration of the cluster. This can be further established by examining the correlation between the ion energies and the charges for three different categories of atoms: inner, middle, and outer subshells; this is done in Fig. 3.7. We find a roughly linear relationship for each group. The origin of this relationship is not clear, but the fact that the ions with a larger charge are more energetic is the unambiguous signature of an electrostatic process, i.e., Coulomb explosion.

3.3.3 Hydrodynamic expansion

The low-energy regime, which corresponds to low ionization levels, is governed by the electronic temperature. Indeed, for a given mean charge, we observe that the

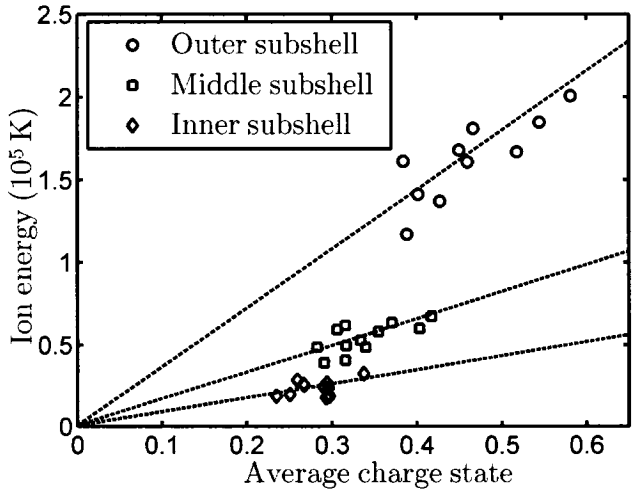

Figure 3.7 Energy of the ions as a function of charge state, for ions belonging to three different portions of the cluster (inner, middle, and outer subshell), at the end of the simulation, for an electric field of 0.8×10^{10} Vm^{-1} and a pulse duration of 100 fs.

energy of a cluster exposed to a 100 fs laser pulse is higher than that of a cluster exposed to a 25 fs laser pulse. Now, at the same time, the electronic temperature is also higher for longer pulses, as demonstrated in Fig. 3.8. This correlation clearly indicates that the low-energy regime, which is dominated by electronic excitations, is the hydrodynamic regime, as mentioned above. In this regime, clusters expand as a result of the electronic pressure, which itself increases with electronic temperature.

Thus, as shown in Fig. 3.8, electron heating is more efficient with a long pulse at smaller intensity than with a shorter pulse at higher intensity and, as a consequence, a shorter pulse has to be more intense to yield the same number of ejected electrons. This can be explained as follows. Electron heating is caused by inverse bremsstrahlung, i.e., the collisions of the electron gas with the electrostatic field of the ions. The collisions occur at two levels: microscopic, where the electrons are scattered by individual ions,(Rusek, 2005) and macroscopic, where they are collec-

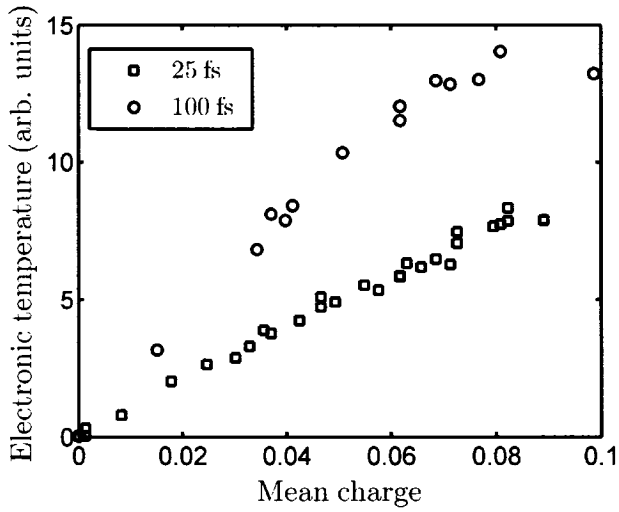

Figure 3.8 Electronic temperature as a function of mean charge for 100 fs and 25 fs pulses.

tively scattered by all of the ions.(Jungreuthmayer, 2004) Thus, it is the duration of the pulse which determines the electron heating rather than the laser intensity: the number of oscillations of the electron gas is more relevant than the amplitude of these oscillations.

Fig. 3.8 shows that the ionization process does not depend on the electronic temperature: different values of T_e can indeed lead to the same ionization level using, e.g., different pulse durations. The process which leads to the ejection of electrons is field ionization, not electron heating. Indeed, the flux of outgoing electrons is directly linked to the intensity of the laser, as demonstrated in Fig. 3.9.

These processes — electronic heating and field ionization — are different in the case of above-bandgap pulses, and will be reexamined in Section 3.4. Our results are fully consistent with previous studies,(Saalmann, 2003; Rusek, 2005) which concluded on the same ionization processes.

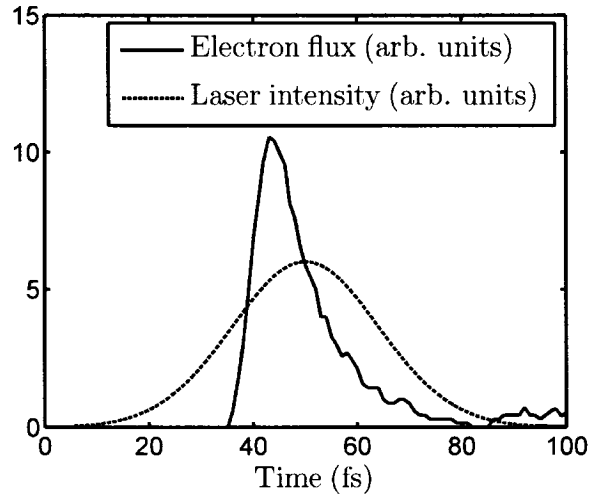

Figure 3.9 Flux of ejected electrons as a function of time for a 100 fs pulse and an electric field of 0.91×10^{10} Vm^{-1}.

3.3.4 Partial Coulomb explosion

The splitting of the ion energy distribution observed in Fig. 3.5 is, as already discussed, a consequence of the partial Coulomb explosion, and is directly related to the non-uniform distribution of electrons in the cluster. Indeed, we observe the electron density to be higher in the core than in the outer shells. This observation does not agree with the results of Rusek *et al.*,(Rusek, 2005) although it is rather intuitive: Consider the electrostatic potential induced by the nuclei; the latter is higher in the core region. Thus, even if the electrons in the core may detach more easily from their nuclei, as discussed in Ref.(Véniard, 2002), the electron density will tend to be larger than in the outer shells, and the ions will be less ionized. This is verified in Fig. 3.10, where we plot the charge of the atoms as a function of their initial distance from the center of the cluster, after 1 ps and for $\mathbf{E} = 0.91 \times 10^{10}$ Vm^{-1}.

The positive space charge, therefore, increases toward the outer layers of the cluster.

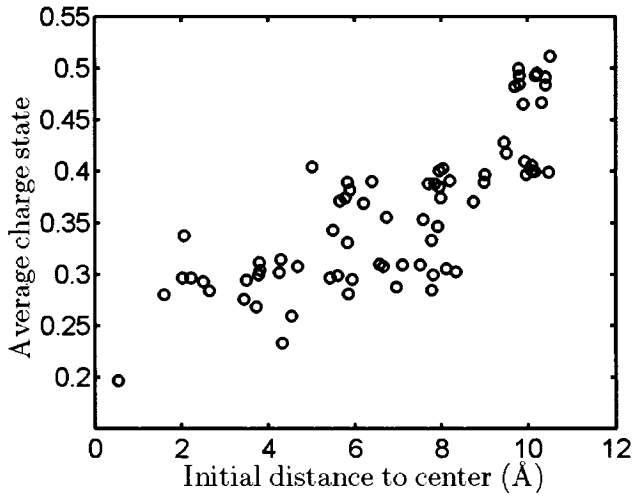

Figure 3.10 Charge of the atoms versus initial distance to the center of the cluster at the end of the simulation (1 ps), for a laser electric field $\mathbf{E} = 0.91 \times 10^{10}$ Vm^{-1} and a pulse duration of 100 fs. The charges are averaged over time.

The outer ions thus feel a significant electric field and, at the same time, they possess a large positive charge. In contrast, the atoms located near the center of the cluster are weakly charged and are subject to a weak electric field. For a certain degree of ionization, the electron screening can thus be sufficient to cancel the repulsive force in the core of the cluster but not in the outer shells. As a result, the inner atoms may remain bound, leading to a partial dissociation of the cluster. As the intensity of the pulse increases, more electrons are ejected and the remaining cluster becomes smaller and smaller, until the explosion is total.

In the previous section, we have shown that, at constant ionization level, a longer pulse yields a higher electronic temperature than a shorter pulse. The clusters, which only partially explode for short pulses, therefore totally decompose for long pulses: the high temperature of the electron gas causes the ions to heat and, eventually, the cluster to dissociate totally via hydrodynamic expansion, although the energy this process delivers is negligible compared to that released through

Coulomb explosion. For short pulses, a partial explosion occurs because a great quantity of electrons is ejected, such that the electron screening no longer can ensure the global cohesion of the solid; at the same time, the electrons are not heated much, preventing that part of the cluster which has not been ejected to undergo hydrodynamic expansion.

It is interesting to study the evolution of partially-exploded clusters for longer times; to this end, we have performed additionnal simulations over 10 ps. After the expansion of the inner shells, due to the increase of the electronic temperature, the energy is converted into heat through electron-ion and ion-ion interactions. The temperature of the cluster increases continuously, and some atoms are vaporized. We can then distinguish three phases for the partial Coulomb explosion. A first phase, of the order of 100 fs, where electrons are ejected. A second phase, of the order of 100–1000 fs, where high-energy, charged ions are ejected due to Coulomb explosion. And a third phase, much longer, where low-energy atoms are vaporized. The two last phases are illustrated in Fig. 3.11, where each point represents an atom crossing an imaginary circle of radius $r_0 = 30$ Å around the cluster. We can easily distinguish two groups of points. A first group which crosses the circle in the first 1000 fs: these correspond to the Coulomb-ejected atoms, i.e., the first outer shells; the observed relation $E \sim t^{-2}$ simply reflects the fact that more energetic ions (higher velocities) arrive at the circle before less energetic ones (i.e., $E \sim v^2$ and $v = r_0/t$). The second group of points correspond to the core atoms which thermally vaporize starting about 3 ps after the beginning of the simulation, at random times and with random energies. These results agree with experimental observations of laser ablation.(Stoian, 2002)

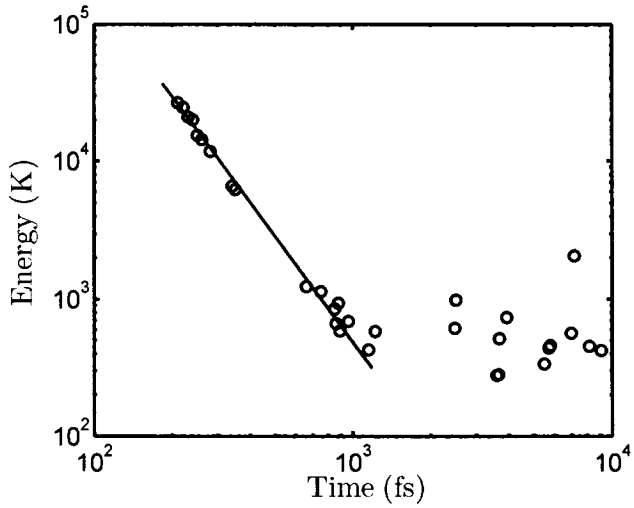

Figure 3.11 Energy versus time of ejection of the ions, for a pulse duration of 25 fs and a laser electric field of 0.8×10^{10} Vm^{-1}.

3.4 Rare-gas clusters irradiated by above-bandgap photons

We turn now to a corresponding study of the irradiation of rare-gas clusters by above-bandgap (short-wavelength) pulses. Here $\omega = 1.59 \times 10^{15}$ Hz, a tenfold increase compared to the long-wavelength case. This frequency is above the absorption threshold and the material is therefore no longer transparent. The energy absorbed by the cluster varies continuously; it does not vanish at small intensities and there is no critical intensity. Likewise, the electronic temperature varies continuously. Two series of simulations were carried out, for pulse durations of 25 fs and 100 fs, respectively; in both cases the laser intensity (electric field) was varied. The results for the 100 fs pulse are presented in Fig. 3.12.

The ionization process here is different than for sub-bandgap pulses: the direction of the electric field of the laser now changes very quickly, and no field ionization is possible. The ionization of the cluster is actually a consequence of electron-electron

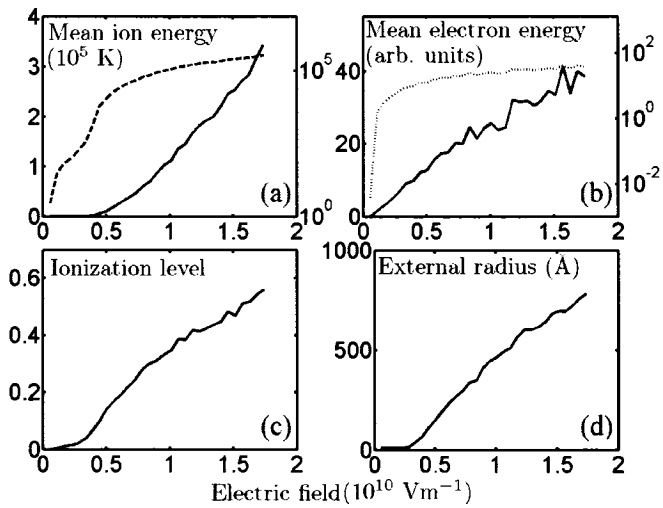

Figure 3.12 Characteristics of the 73-atom rare-gas cluster irradiated by a short-wavelength pulse, after 1 ps, as a function of electric field (i.e., laser intensity): (a) mean ion energy (dashed line: log scale); (b) mean electron energy, obtained by summing the pseudoparticles energies (dashed line: log scale); (c) ionization level, i.e., fraction of the electrons which have been ejected out of the cluster; (d) external radius, defined as the distance from the most distant ion to the center of the initial cluster.

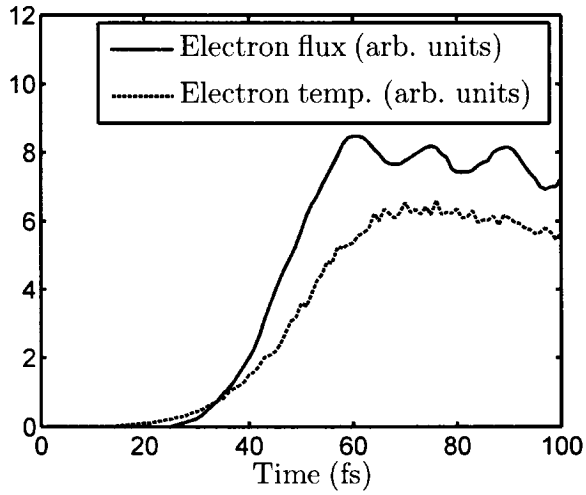

Figure 3.13 Flux of ejected electron and electronic temperature as a function of time, for a 100 fs pulse and an electric field of 5.1×10^9 Vm^{-1}.

collisions. Indeed, these processes thermalize the electrons, which gain energy by colliding with the nuclei; some of the highest-energy electrons can then escape the cluster. We plot in Fig. 3.13 the flux of outgoing electrons together with the electronic temperature. After the end of the pulse, the flux decreases, since the number of electrons remaining in the cluster is less, and the electronic temperature decreases.

The mechanism of explosion also differs from the long-wavelength case. For a given level of ionization, the electronic temperature is higher for above-bandgap pulses than for sub-bandgap pulses, as shown in Fig. 3.14, in particular at small values of the charge. This result is a consequence of the ionization process prevailing in both situations: electron-electron collisions for short-wavelength pulses (which correlates with the electronic temperature) and field ionization for long-wavelength pulses.

As a result of the higher electron temperature, the hydrodynamic regime is more

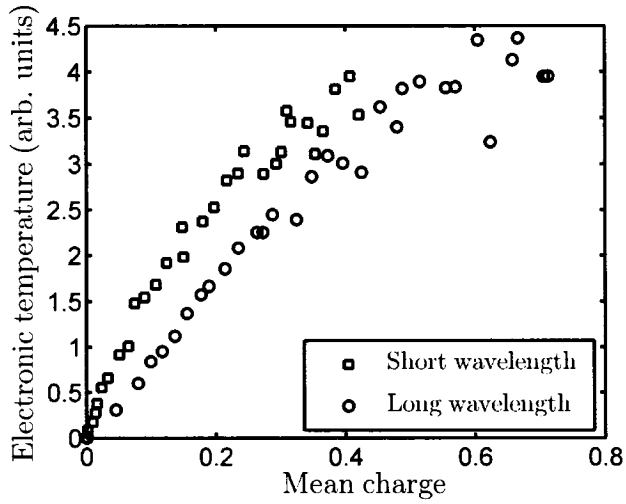

Figure 3.14 Comparison of the electronic temperature as a function of the mean charge for sub-bandgap (long-wavelength) pulses and above-bandgap (short-wavelength) pulses.

dominant for above-bangap photons. This can in fact be verified in Fig. 3.12(a): two regimes in energy can be distinguished: $\mathbf{E} < 0.25 \times 10^{10}$ Vm^{-1} and $\mathbf{E} > 0.25 \times 10^{10}$ Vm^{-1}; these correspond to the hydrodynamic and the Coulomb regime, respectively, whereas only Coulomb was observable in the case of sub-bandgap irradiation — compare Figs. 3.12(a) and 3.4(a). In the latter case, because the photons have lower energy, the electron temperature never reaches a point where the hydrodynamic regime may become important: the dynamics is exclusively dominated by the Coulomb explosion regime.

The crossover between the two regimes is thus smoother in the case of short-wavelength pulses, as can be observed in Fig. 3.15. For low ionization levels ($\bar{Q} \lesssim 0.05$), the hydrodynamic regime is stronger for above-bandgap pulses, reducing the possibility of a partial explosion. This effect is also visible in the distribution of ion energies: we observe that the splitting between high and low energies is smaller than in the long-wavelength case, and the width of the critical zone is also smaller.

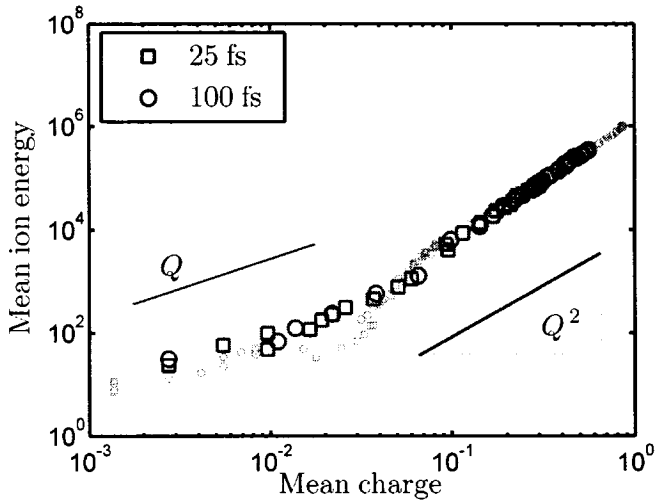

Figure 3.15 (Color online) Mean ion energy versus mean charge for rare-gas clusters irradiated by 25 fs and 100 fs laser pulses, at the end of the simulation, i.e., after 1 ps. Large blue symbols: above-bandgap irradiation; small red symbols: sub-bangap irradiation.

For high ionization levels ($\bar{Q} \gtrsim 0.05$), in contrast, the Coulomb explosion regime is slightly weaker for short-wavelength irradiations. This can be understood as follows: previous to the Coulomb explosion, the hydrodynamic expansion increases the distances between the ions, reducing the positive electrostatic potential energy and leading to lower final energies for the ions. Otherwise, the Coulomb explosion regime for short-wavelength pulses is similar to that for long-wavelength pulses; indeed, the linear relation between mean ion energy and ion charge for each subshell is still observed.

3.5 Dielectric clusters irradiated by sub-bandgap photons

The study of dielectric clusters follows along the same lines as that for rare-gas clusters. Again here, simulations have been carried out for 25 fs and 100 fs laser

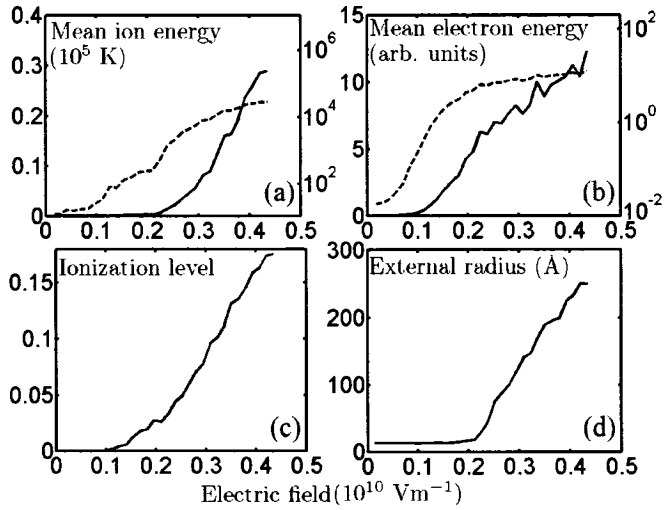

Figure 3.16 Characteristics of the 73-atom dielectric cluster irradiated by a long-wavelength pulse, after 1 ps, as a function of electric field (i.e., laser intensity): (a) mean ion energy (dashed line: log scale); (b) mean electron energy, obtained by summing the pseudoparticles energies (dashed line: log scale); (c) ionization level, i.e., fraction of the electrons which have been ejected out of the cluster; (d) external radius, defined as the distance from the most distant ion to the center of the initial cluster.

pulses, as well as two cluster sizes (73 an 685 atoms). In both cases, the laser is circularly polarized, has a Gaussian shape in time and a frequency of 1.59×10^{14} Hz, well below the threshold for absorption, and corresponding to the long-wavelength case for the rare-gas clusters. The results for the 100 fs simulations of the 73-atom cluster as a function of laser intensity are presented in Fig. 3.16.

Since the gap is here much smaller than in the rare-gas case, we expect the threshold field for non-linear effects to be lower. Below 0.05×10^{10} Vm^{-1}, indeed, the laser irradiation is not absorbed by the electrons. Above this value, the electrons start to be excited and two regimes can be distinguished. First, between 0.05×10^{10} Vm^{-1} and 0.2×10^{10} Vm^{-1}, the hydrodynamic behaviour dominates, as can be judged from the ion energy after 1 ps. This regime is characterized by a slow increase of

the energy with laser intensity. Second, above 0.2×10^{10} Vm^{-1}, the ion energy increases rapidly; this corresponds to the Coulomb explosion regime. We return to a detailed discussion of these two regimes below.

The results are similar for a 25 fs pulse, and no partial Coulomb explosion is observed. The energy distribution exhibits no splitting at all. The absence of a partial Coulomb explosion regime can be understood by the visual inspection of the cluster at various times, as shown in Fig. 3.17. In a dielectric material, the atoms are much more tightly bound than in a rare gas. As a consequence, surface atoms do not easily detach during the Coulomb explosion. Rather, the system "releases the pressure" by a fragmentation process similar to that observed in silicon(Lorazo, 2003) and Lennard-Jones solids:(Perez, 2003; Perez, 2003) the positive space charge left behind the outgoing electrons causes the cluster to enter a metastable state, since the cohesion of the cluster can no longer be ensured with such a low number of electrons and such a state of excitation. The clusters fragment; the Coulomb potential energy is converted into surface energy and kinetic energy (of the fragments). No splitting is observed in the energy distribution because the atoms in a given fragment all have roughly the same kinetic energy. This phenomenon may be related to the non-thermal fragmentation of nanoparticles observed by Link *et al.*(Link, 1999)

The fragmentation process can be monitored in terms of the surface energy; this is displayed in Fig. 3.18. The higher the laser intensity (and thus the ionization level), the higher the surface energy, and thus the larger the number of small clusters. Fig. 3.18 shows that the surface energy saturates at very high intensities; this is because the Coulomb explosion is total — the system has fragmented into individual ions.

As in the case of rare-gas clusters, we are interested in determining the range of laser intensities over which hydrodynamic expansion and Coulomb explosion

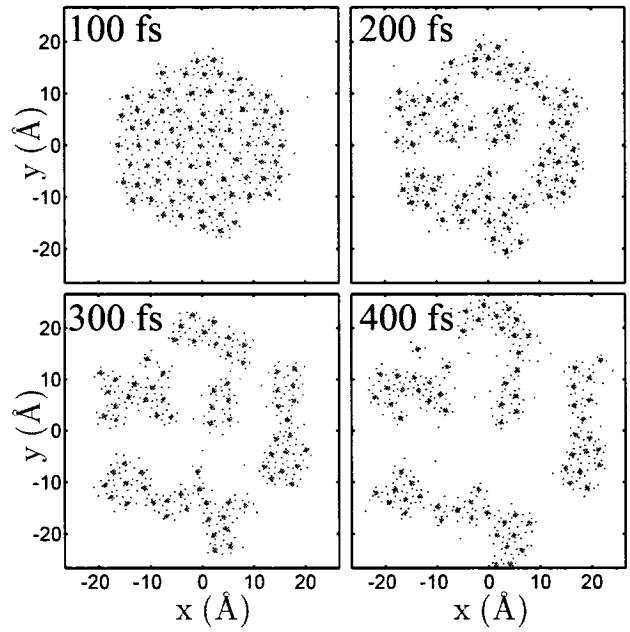

Figure 3.17 (Color online) View of the 73-atom dielectric cluster at various times, as indicated, for a 100 fs pulse, with $\mathbf{E} = 0.24 \times 10^{10}$ V.m^{-1}.

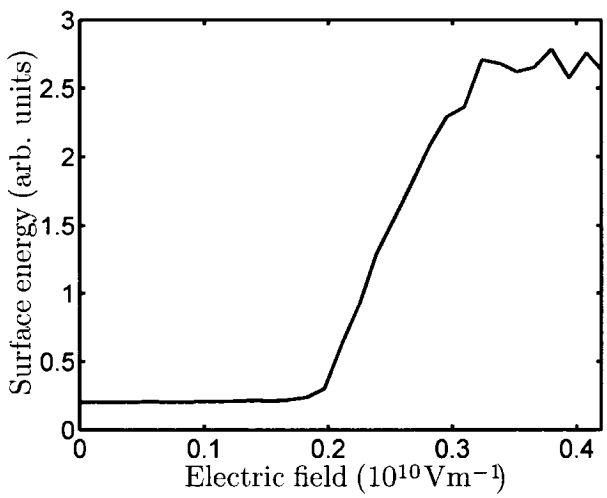

Figure 3.18 Surface energy as a function of the electric field, at the end of the simulation (the surface energy is assumed to be proportional to the surface).

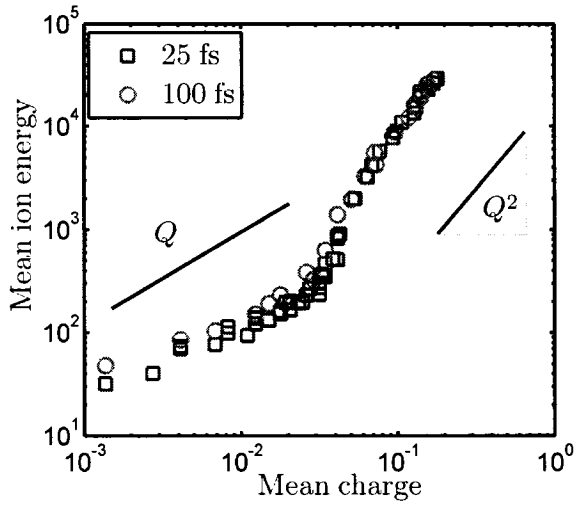

Figure 3.19 (Color online) Mean ion energy as a function of the ionization level for the 73-atom dielectric clusters, at the end of the simulation.

operate. This can be done by examining, again, the relation between mean ion energy and mean ion charge, shown in Fig. 3.19. For high ionization levels, we find again a quadratic relation between mean energy and mean charge, which is the signature of the Coulomb explosion. The crossover to the hydrodynamic regime is observed around 0.04. In this regime, it appears that the mean energy is higher for a 100 fs pulse than for a 25 fs pulse, for the same ionization level. This is, once more, a consequence of the higher electron temperature observed for 100 fs pulses. We conclude, again, that the hydrodynamic regime dominates only for low ionization levels.

It can be surprising that the Coulomb explosion occurs for such low levels of ionization in the present case, where the weakness of the binding cannot be invoked as in the case of rare-gas clusters. A possible explanation is as follows: In dielectric materials, the energy gap is smaller, and the electrons can more easily jump to the conduction band. For a given number of ejected electrons, the inner ionization state in the dielectric will be higher than in the rare gas, since a large number of

free electrons will remain in the cluster. A few electrons thus remain bound to the ions, thereby diminishing the electronic screening and decreasing the binding forces between the ions.

Finally, corresponding simulations have been performed for a dielectric cluster containing 685 atoms. We find that the threshold electric field is roughly the same as for the 73-atom cluster. Also, the ionization level is lower, at a given laser intensity, for the 685-atom cluster. The field ionization process is the reason of this observation: During the irradiation of the cluster, the electron cloud is driven by the electric field of the laser and then oscillates with a given amplitude. This amplitude does not depend on the cluster size. However, the "overflow" of the electron gas out of the cluster is larger, relatively speaking, in the smaller cluster than in the larger cluster, and thus the ionization level is also larger.

The explosion of the 685-atom cluster occurs for ionization levels as low as 0.01. This can be explained easily using a scaling argument. Consider a uniformly charged solid sphere of radius r; the total potential repulsive energy scales as r^5. Since the number of atoms n in the sphere scales as r^3, the potential energy scales as $n^{5/3}$, or $n^{2/3}$ per atom. In the two-dimensional case, the total potential energy scales as r^3 and the number of atoms n in the charged disc as r^2, so that the potential energy scales as $\sqrt{n}$ per atom. The repulsive energy is thus larger for larger clusters, leading to a Coulomb explosion at lower ionization levels. Using a similar argument, one finds that the outer atoms are subject to a much larger Coulomb force. During the Coulomb explosion regime, the external shells are thus ejected as single ions, while the core of the cluster is fragmented, in contrast with the case of the 73-atom cluster. This is clearly visible in Fig. 3.20.

For the 685-atom cluster, the expansion takes much longer than for the 73-atom clusters. Plotting the mean ion energy, as we have done previously in order to

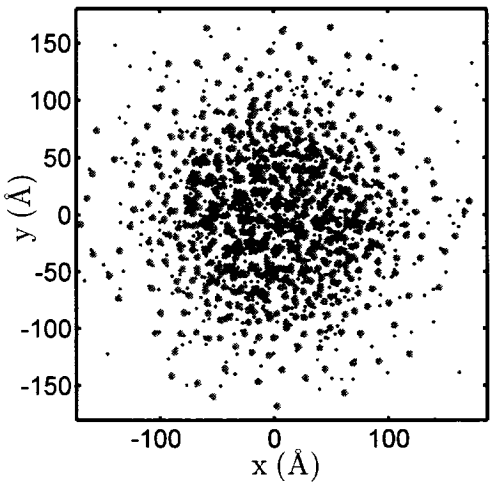

Figure 3.20 (Color online) View of the 685-atom cluster after 800 fs, for an electric field of 0.39×10^{10} Vm^{-1} and a pulse duration of 100 fs.

determine the regime of expansion, is thus irrelevant, since the energy is not yet totally released after 800 fs, the duration of our simulations. We can however examine the relation between the final energy of each ion versus its initial distance to the center of the cluster, for an intermediate electric field; this is displayed in Fig. 3.21. The break in the curve confirms, as suggested earlier, that two different types of expansion are active — fragmented explosion for the inner shells of the cluster and isolated-atom Coulomb explosion for the outer shells — and seems to indicate a concomitant action of the hydrodynamic and Coulomb explosion regimes for intermediate ionizations.

3.6 Summary and concluding remarks

We have presented a study of the Coulomb explosion of small clusters using a simple, yet powerful, semi-quantum model which reproduces the essential features of the physical systems under consideration. Our results are in qualitative agreement

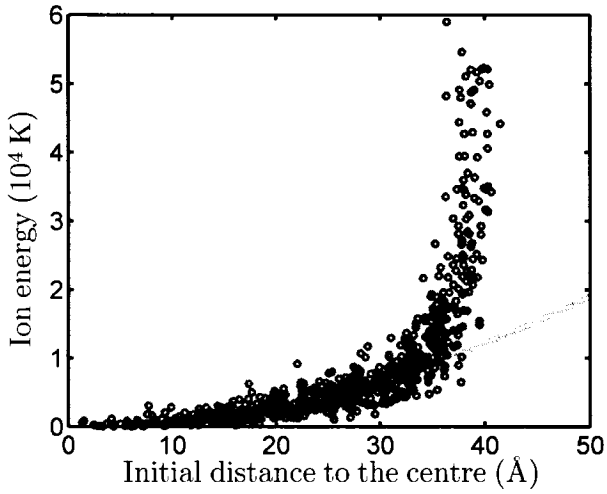

Figure 3.21 (Color online) Ion energy after 800 fs versus initial distance to the center, for an electric field of 0.39×10^{10} Vm^{-1}. The red line is a guide to the eye for low-energy ions.

with the results reported previously for rare-gas clusters; we demonstrated in particular that Coulomb explosion is responsible for the disintegration of the clusters. We also discussed how the dynamics of clusters is affected by the wavelength of the laser, especially ionization and electronic heating, and how the clusters behave around the threshold laser intensity. We have also presented the first attempt to simulate Coulomb explosion in dielectrics; our calculations reveal a new mechanism in this case, *viz* fragmentation.

Our work opens the way to further simulations in which both Coulomb explosion and hydrodynamic expansion need be taken into account. In particular, our model would be useful for simulations of laser ablation, for which a part of the irradiated surface undergoes Coulomb explosion.

3.7 Acknowledgments

Useful discussions with Patrick Lorazo and Danny Perez are gratefully acknowledged. This work has been supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the *Fonds Québécois de la Recherche sur la Nature et les Technologies* (FQRNT). We are grateful to the *Réseau Québécois de Calcul de Haute Performance* (RQCHP) for generous allocations of computer resources.

3.8 APPENDIX A: Electron pseudoparticle interactions

The electron pseudoparticle interaction potentials mentioned in Sec. 3.2.2 are presented below. Actually, it is more convenient to present the forces derivating from these potentials.

For the rare-gas material, the interaction force $\vec{f}_{pseudo}(\vec{r})$ is given by:

$$\vec{f}^{rg}_{pseudo}(\vec{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2}\left(\frac{\vec{r}}{(r+0.1)^3}\frac{r}{r+0.45} + 0.358\frac{\vec{r}}{(r^2+0.01)^2}\right). \tag{3.7}$$

For the dielectric material, it is given by:

$$\vec{f}^{di}_{pseudo}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2}\frac{\vec{r}}{(r+0.1)^3} & \text{if } r \geq 3\mathring{A}, \\ 1.549\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 N^2}\frac{\vec{r}}{(r^2+0.005)^2} & \text{if } r \leq 3\mathring{A} \end{cases} \tag{3.8}$$

All the distances are assumed to be expressed in Å.

CONCLUSION

L'étude présentée dans ce mémoire a porté sur l'interaction laser-matière, qui est un important sujet de recherche de la physique, et plus particulièrement sur l'explosion de Coulomb d'agrégats d'atomes soumis à des irradiations laser ultraintenses.

Partant des modèles déjà existants, et considérant leurs qualités et leurs défauts, nous avons été amenés à concevoir un modèle original, semi-quantique et empirique, qui présente toute une série d'avantages. Tout d'abord, comparé aux modèles atomiques de type Lennard-Jones, il permet de prendre en compte la répulsion des ions chargés, tout en conservant un comportement thermodynamique simi- laire. Par rapport aux modèles classiques habituellement utilisés pour étudier l'explosion des agrégats d'atomes, ce modèle présente l'atout de pouvoir modéliser intrinsinquèment un grand nombre d'effets — effet tunnel, collisions électrons-ions, etc. Il permet ainsi d'étudier l'explosion des agrégats de façon exhaustive, et notamment de s'intéresser à la transition du régime hydrodynamique au régime d'explosion de Coulomb. Enfin nous avons été capable de simuler différents types d'atomes grâce à ce modèle, et ce de façon relativement complète puisque la plupart des caractéristiques atomiques ont pu être ajustées — distance interatomique, énergie de liaison, et gap des niveaux d'énergies.

Nous nous sommes intéréssés dans un premier temps sur l'explosion des agrégats de gaz rares, qui sont étudiés depuis quelques années déjà, aussi bien expérimentalement que théoriquement. Nous avons réalisé plusieurs simulations, en faisant varier à chaque fois l'intensité ou bien la durée des impulsions lasers. Dans le cas de lasers à basses fréquences (énergie des photons inférieure au gap), nous montrons que l'explosion de Coulomb est le principal phénomène à l'origine de l'accroissement de l'énergie des atomes. L'expansion hydrodynamique ne joue qu'un rôle mineur:

pour les impulsions d'intensités légèrement supérieures au seuil d'absorption multi-photonique, ce phénomène désintègre le coeur des agrégats pour des impulsions de longues durées mais pas pour des impulsions de courtes durées. Nous exposons également les mécanismes de chauffage électronique et d'ionisation, ainsi que l'évolution des agrégats partiellement désintégrés dans le cas de courtes impulsions. Dans le cas de lasers à hautes fréquences, l'expansion hydrodynamique s'avère avoir une influence non négligeable, du fait d'une excitation électronique plus importante que dans le cas de basse fréquence. Son effet est visible à basse intensité et on observe dès lors la transition du régime hydrodynamique au régime explosion de Coulomb, qui prend naturellement le dessus à plus haute intensité. La plus grande excitation électronique est également à l'origine d'un mécanisme d'ionisation différent pour les hautes fréquences laser.

Nous nous sommes ensuite penchés sur le cas d'agrégats diélectriques. A travers une démarche similaire à celle effectuée pour les gaz rares, nous avons montré que l'explosion est cette fois encore le phénomène prépondérant dans la dynamique des agrégats irradiés. Cependant, il est apparu qu'à faibles intensités, l'explosion s'opérait par fragmentation de l'agrégat. Enfin nos dernières simulations ont porté sur des agrégats diélectriques de grandes tailles, pour lesquels l'expansion hydrodynamique et l'explosion de Coulomb semblent être concomittants et avoir des zones d'influences distinctes — coeur de l'agrégat et périphérie respectivement.

Les travaux présentés dans ce mémoire mériteraient néanmoins d'être poursuivis. Le premier prolongement que l'on pourrait citer est l'amélioration du modèle. Nous nous sommes ici cantonnés à des atomes à un seul électron. Il serait certainement intéressant d'essayer de faire varier le numéro atomique Z et de tenter de trouver un potentiel d'interaction entre pseudo-particules qui permetterait de retrouver les caractéristiques de l'atome modélisé, afin par la suite d'obtenir des résultats quantitatifs lors des simulations.

Aussi, nous avons vu que la méthode d'intégration des équations du mouvement est ici relativement élémentaire. Il serait donc également bénéfique d'implémenter dans le code de calcul une méthode par arbre, qui est une approximation de la méthode utilisée jusqu'à présent mais qui à l'avantage de demander un temps de calcul en $N \log N$ au lieu de N^2 pour la méthode utilisée ici(N est le nombre de particules du système simulé).

L'augmentation du nombre d'atomes des systèmes simulés permettrait non seulement de continuer l'étude des agrégats (avec en ligne de mire l'étude des nanoparticules), mais également d'appliquer le modèle à d'autres phénomènes que l'explosion de Coulomb des agrégats pour lesquels les effets de charges sont importants. On peut par exemple citer l'ablation laser, ou encore l'étude de diéléctriques à l'intérieur desquels un laser est focalisé.

RÉFÉRENCES

AMMOSOV, M., DELONE, N.B., KRAINOV, V.P., 1986, "Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field", *Sov. Phys. JETP* **64**, 1191

DITMIRE, T., DONNELLY, T., RUBENCHIK, A.M., FALCONE, R.W., PERRY, M.D., 1996, "Interaction of intense laser pulses with atomic clusters", *Phys. Rev. A* **53**, 3379

DORCHIES, F., CAILLAUD, T., BLASCO, F., BONTÉ, C., JOUIN, H., MICHEAU, S., PONS, B., STEVEFELT, J., 2005, "Investigation of laser-irradiated AR cluster dynamics from K-shell x-ray emission measurements", *Phys. Rev. E* **71**, 066410

ELOY, M., AZAMBUJA, R., MENDONCA, J.T., BINGHAM, R., 2001, "Interaction of ultrashort high-intensity laser pulses with atomic clusters", *J. Plasma. Phys.* **8**, 1084

FENNEL, T., BERTSCH, G.F., MEIWES-BROER, K.H., 2004, "Ionization dynamics of simple metal clusters in intense fields by the Thomas-Fermi-Vlasov method", *Eur. Phys. J. D* **29**, 367

FOMICHEV, S.V., ZARETSKY, D.F., BAUER, D., BECKER, W., 2005, "Classical molecular-dynamics simulations of laser-irradiated clusters: Nonlinear electron dynamics and resonance-enhanced low-order harmonic generation", *Phys. Rev. A* **71**, 013201

GHOSH, S.K., DEB, B.M., 1982, "Density, density-functionals, and electron fluids", *Phys. Rep* **92**, 1

ISHIKAWA, K., BLENSKI, T., 2000, "Explosion dynamics of rare-gas clusters in an intense laser field", *Phys. Rev. A* **62**, 063204

JUNGREUTHMAYER, C, GEISSLER, M, ZANGHELLINI, J, BRABEC, T., 2004, "Microscopic analysis of large-cluster explosion in intense laser fields", *Phys. Rev. Lett* **92**, 133401

KRAINOV, V.P., SMIRNOV, M.B., 2002, "Cluster beams in the super-intense femtosecond laser pulse", *Phys. Rep* **370**, 237

LAST, I., JORTNER, J., 1999, "Quasiresonance ionization of large multicharged clusters in a strong laser field", *Phys. Rev. A* **60**, 2215

LAST, I., JORTNER, J., 2000, "Dynamics of hte Coulomb explosion of large clusters in a strong laser field", *Phys. Rev. A* **62**, 013201

LEZIUS, M., DOBOSZ, S., NORMAND, D., SCHMIDT, M., 1997, "Explosion dynamics of rare gas clusters in strong laser fields", *Phys. Rev. Lett.* **80**, 261

LINK, S., BURDA, C., MOHAMED, M.B., NIKOOBAKHT, B., EL-SAYED, M.A., 1999, "Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence", *J. Phys. Chem. A* **103**, 1165

LORAZO, P., LEWIS, L.J., MEUNIER, M., 2003, "Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation", *Phys. Rev. Lett.* **91**, 225502

MIURA, K., QIU, J., INOUYE, H., MITSUYA, T., 1997, "Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser", *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3329

PEREZ, D., LEWIS, L.J., 2003, "Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses", *Phys. Rev. B* **67**, 184102

PEREZ, D., LEWIS, L.J., 2003, "Ablation of Solids under Femtosecond Laser Pulses", *Phys. Rev. Lett.* **89**, 255504

PUKHOV, A., 1999, "Three-dimensional electromagnetic relativistic particle-in-cell code VLPL (Virtual Laser Plasma Lab)", *J. Plasma. Phys.* **61**, 425

RIZVI, N.H., 2003, "Femtosecond laser micromachining: Current status and applications", *RIKEN Rev.* **50**, 107

ROSE-PETRUCK, C., SCHAFER, K.J., WILSON, K.R., BARTY, C.P.J., 1996, "Ultrafast electron dynamics and inner-shell ionization in laser driven clusters", *Phys. Rev. A* **55**, 1182

RUSEK, M., LAGADEC, H., BLENSKI, T., 2001, "Cluster explosion in an intense laser pulse: Thomas-Fermi model", *Phys. Rev. A* **63**, 013203

RUSEK, M., ORLOWSKI, A., 2005, "Different mechanisms of cluster explosion within a unified smooth particle hydrodynamics Thomas-Fermi approach: Optical and short-wavelength regimes compared", *Phys. Rev. A* **71**, 043202

SAALMANN, U., ROST, J-M., 2002, "Ionization of clusters in strong x-ray laser pulses", *Phys. Rev. Lett* **89**, 143401

SAALMANN, U., ROST, J-M., 2003, "Ionization of clusters in intense laser pulses through collective electron dynamics", *Phys. Rev. Lett* **91**, 223401

STOIAN, R., BOYLE, M., THOSS, A., ROSENFLED, A., JORN, G., HERTEL, I.V., CAMPBELL, E.E.B, 2002, "Laser ablation of dielectrics with temporally shaped femtosecond pulses", *Appl. Phys. Lett.* **80**, 353

STOIAN, R., ROSENFELD, A., ASHKENASI, D., HERTEL, I.V., BULGAKOVA, N.M., CAMPBELL, E.E.B., 2002, "Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort pulsed laser ablation", *Phys. Rev. Lett.* **88**, 097603

TAGUCHI, T., ANTONSEN, T.M. Jr., MILCHBERG, H.M., 2004, "Resonant heating of a cluster plasma by intense laser light", *Phys. Rev. Lett* **92**, 205003

VÉNIARD, V., TAÏEB, R., MAQUET, A., 2001, "Atomic clusters submitted to an intense short laser pulse: A density-functional approach", *Phys. Rev. A* **65**, 013202

WABNITZ, H., BITTNER, L., DE CASTRO, A.R.B, DÖHRMANN, R., GÜRTLER, P., LAARMAN, T., LAASCH, W., SCHULZ, J., SWIDERSKI, A., VON HAEFTEN, K., MÖLLER, T., FAATZ, B., FATEEV, A., FELDHAUS, J., GERTH, C., HAHN, U., SALDIN, E., SCHNEIDMILLER, E., SYTCHEV, K., TIEDTKE, K., TREUSCH, R., YURKOV, M., 2002, "Multiple ionization of atom clusters by intense soft X-rays from a free-electron laser", *Nature* **420**, 482