HAL open science

Dynamique moléculaire dans les agrégats métalliques fortement excités: Approche semiclassique

Eric Giglio

To cite this version:

Eric Giglio. Dynamique moléculaire dans les agrégats métalliques fortement excités: Approche semiclassique. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2002. Français. NNT : . tel-00003663

HAL Id: tel-00003663

https://theses.hal.science/tel-00003663v1

Submitted on 29 Oct 2003

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PAUL SABATIER

TOULOUSE III

Thèse de Doctorat

présentée pour obtenir
le grade de

Docteur ès Sciences

Discipline : Physique Théorique

par

GIGLIO Eric

Dynamique moléculaire dans les agrégats métalliques violemment excités : Approche semi-classique

Soutenue le 4 janvier 2002 devant la commission d'examen :

Dr Gervais	CEA Caen	**Rapporteur**
Dr Joseph Morillo	Université de Toulouse	**Rapporteur**
Dr Mohamed Belkacem	Université de Toulouse	**Examinateur**
Dr Gustavo Pastor	Université de Toulouse	**Président du Jury**
Dr Paul-Gerhard Reinhard	Université d'Erlangen	**Examinateur**
Dr Eric Suraud	Université de Toulouse	**Directeur de Thèse**

Table des matières

1 Introduction **5**
1.1 Introduction générale 5
1.2 Les échelles de temps 6
1.3 Motivations 10

2 Vers une dynamique moléculaire semi-classique **13**
2.1 Le modèle physique 13
2.1.1 L'équation de Hartree-Fock dépendante du temps 17
2.1.2 L'équation TDLDA 19
2.1.3 La transformée de Husimi 22
2.1.4 L'équation de Vlasov-LDA comme limite semi-classique de TDLDA 24
2.2 Prise en compte explicite des ions 26
2.2.1 Les pseudo-potentiels locaux et non-locaux 26
2.2.2 Dynamique ionique 28
2.3 Les corrélations dynamiques 29
2.3.1 Motivations 29
2.3.2 L'équation Vlasov-Ühling-Uhlenbeck 30
2.3.3 Le problème du double comptage 32
2.3.4 Estimation de la section efficace 32
2.4 Les observables physiques 37

3 Résolution de l'équation VUU-LDA **45**
3.1 Résolution de l'équation Vlasov-LDA 45
3.1.1 La méthode des particules test 45
3.1.2 La représentation de Husimi et le libre choix de σ_r 47
3.1.3 L'état initial de la fonction de distribution 48
3.2 Résolution numérique du noyau de collisions d'Ühling-Uhlenbeck . . 49
3.2.1 La méthode des ensembles hybrides 50
3.2.2 Quelques illustrations 51
3.2.3 Le choix optimal de HE 55

3.3 VUU et stabilité numérique 58
3.3.1 Source de la dissipation artificielle 58
3.3.2 Effet du terme de blocage de Pauli sur la dissipation fermionique 59
3.4 Remarques et conclusions 62

4 Etat fondamental et structure ionique 65
4.1 Ajustement des paramètres libres du modèle semi-classique 65
4.1.1 Choix de σ_r 66
4.1.2 Choix du pseudo-potentiel 68
4.2 Propriétés structurales et réponse optique linéaire 68
4.2.1 Structures ioniques 68
4.2.2 Propriétés électroniques et optiques de l'état fondamental . . 71
4.3 Exemples de la dynamique ionique sur un temps long 73
4.4 Comparaison entre la dissipation électron-ion et électron-électron . 75
4.5 Remarques et conclusions 76

5 Effets des collisions à deux corps sur la dynamique électronique et ionique 83
5.1 Interaction avec le laser 83
5.1.1 La réponse optique 85
5.1.2 L'émission électronique 87
5.2 Pulse court 90
5.2.1 L'ionisation 91
5.2.2 Dépôt d'énergie intrinsèque thermique 94
5.2.3 Distribution angulaire des électrons émis 98
5.3 Pulse long : Dynamique moléculaire non-adiabatique 102
5.3.1 Réponse d'un agrégat à une excitation laser 104
5.3.2 Cas de la double résonance 106
5.3.3 Cas hors résonance 108
5.4 Remarques et conclusions 109

A Validité de l'approximation LDA 117

B L'équation de Ühling-Uhlenbeck 121

C Lien entre la section efficace d'absorption et l'énergie absorbée E_{abs} 125

Publications 127

Table des figures

1.1 Réponse d'un agrégat métallique soumis à une excitation brève mais intense . . . 7
1.2 Les temps caractéristiques en fonction de la température électronique 10

2.1 Validité des modèles en fonction de l'énergie . . . 15
2.2 Paramétrisation du potentiel d'interaction pour les collisions électron-électron . . . 33
2.3 La section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ en fonction de l'angle de diffusion θ . . . 34
2.4 **a)** Section efficace totale en fonction de la vitesse relative d'approche ; **b)** moment transféré moyenné sur les angles de diffusion . . . 35
2.5 Influence du type de section efficace sur la dynamique électronique . 38
2.6 Diagramme "Q-plot" . . . 41

3.1 Méthode des ensembles hybrides (HE) : Faible excitation . . . 52
3.2 Méthode des ensembles hybrides : Impulsion laser . . . 54
3.3 Diagramme indiquant le meilleur choix pour HE . . . 56
3.4 Temps CPU pour I_{UU} en fonction de la taille du système. . . . 57
3.5 Gain de stabilité numérique grâce au terme de blocage de Pauli inclue dans le noyau de collision . . . 60

4.1 Dissipation ion-électron en fonction de la largeur de la Gaussienne σ_r 67
4.2 Structures ioniques "semi-classiques" . . . 71
4.3 Configuration ioniques semi-classiques de petits agrégats non magiques 78
4.4 Comparaison de spectre de puissance entre TDLDA et Vlasov-LDA 79
4.5 Excitation ionique . . . 80
4.6 Dynamique moléculaire sur un temps très long (2 ps) . . . 81
4.7 Comparaison dissipation électron-ion versus électron-électron . . . 82

5.1 Le modèle de Drude appliqué au spectre de Na_{41}^{+} . . . 84
5.2 Temps caractéristiques de l'évaporation thermique . . . 89
5.3 Emission électronique en fonction de la fréquence laser . . . 91

5.4 Variation de l'énergie plasmon d'un agrégat Na_{41}^{+} en fonction de la charge 93
5.5 Energie absorbée et énergie intrinsèque thermique déposée lors d'une excitation femtoseconde 95
5.6 Energie cinétique moyenne par électron émis en fonction de la fréquence laser 97
5.7 Probabilité qu'un électron soit émis avec un angle θ 99
5.8 Caractérisation de la distribution angulaire des électrons émis en fonction de la fréquence laser 100
5.9 Couplage électrons-ions dans Na_{41}^{+} soumis à un champ laser 103
5.10 Réponse ionique à une excitation laser femtoseconde 105
5.11 Clichés de la configuration ionique pendant l'explosion Coulombienne 111
5.12 Dynamique moléculaire (électrons) : Cas à la double résonance . . . 112
5.13 Dynamique moléculaire (Ions) :Cas à la double résonance 113
5.14 Dynamique moléculaire hors-résonance 114

A.1 Moyenne sphérique du trou d'échange 118

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction générale

Les agrégats sont des assemblages d'atomes ou de molécules dont le nombre peut varier entre dix et plusieurs milliers. Ils font le lien entre l'atome et le solide, permettant d'accéder à une physique nouvelle, qui combine les techniques théoriques et expérimentales de plusieurs disciplines comme la chimie quantique, la physique du solide et la physique nucléaire. Les petits et moyens agrégats sont caractérisés par un grand nombre d'atomes en surface. Par exemple, dans un agrégat de 55 atomes de sodium, au moins 32 sont à la surface. Cette particularité leur confère des propriétés électroniques très spécifiques qui peuvent varier en fonction du nombre d'atomes. Ainsi, dans le cas du mercure, le changement du comportement métallique de l'atome au solide peut être déduit de l'étude de la structure électronique des agrégats en fonction de la taille. Les agrégats constituent donc un état de la matière à part entière, incitant à de nombreux travaux théoriques et expérimentaux dans des disciplines aussi variées que la chimie des surfaces (réactivité chimique de petits agrégats métalliques dans des processus catalytiques), ou encore la supraconductivité à haute température de fullérènes dopés (fullerides) [1]. Récemment, avec la "démocratisation" des lasers femtoseconde, un intérêt particulier a été porté aux phénomènes non-linéaires dans les agrégats, mettant en jeu des énergies importantes. On peut citer les expériences du groupe de Perry [2], où des agrégats de gaz rares ont été utilisés comme support non-linéaire, afin d'obtenir des harmoniques élevées (jusqu'au 33 ^{ème} ordre) à partir d'un rayonnement laser. On peut également citer Gordon *et al.* [3], qui ont montré que la production de rayons X augmentait de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'on remplaçait les solides par des agrégats. Enfin, le groupe de Ditmire [4], a réussit à obtenir la fusion nucléaire d'atomes de deutérium, à partir d'explosions de gros

agrégats de deutérium, préalablement chauffés par un laser femtoseconde. Toutes ces expériences montrent l'énorme richesse de la physique des agrégats. C'est ces nombreuses possibilités et applications qui les rendent si très intéressants, aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental.

La découverte de nombres magiques dans les agrégats alcalins fut le point de départ de nombreuses études théoriques et expérimentales. En 1984, Knight *et al.* [5] observaient que les agrégats de sodium contenant 2, 8, 20, 40, 92 ... atomes étaient plus abondants dans les spectres de masses. Ils en concluaient, par analogie avec la structure en couche nucléaire, que la manifestation de nombres magiques dans les agrégats alcalins était due à une structure en couche électronique. L'effet de cette structure en couche se répercute sur l'ensemble des propriétés physiques de l'agrégat. Elle influence la stabilité, la réactivité chimique et même la déformation géométrique des petits agrégats, la symétrie sphérique étant brisée dès que la dernière couche électronique n'est plus pleine. Quand la taille de l'agrégat augmente, la stabilité de l'agrégat n'est plus seulement déterminer par les effets de couches électroniques, mais aussi par des considérations géométriques [6].

Les agrégats peuvent être regroupés en plusieurs catégories selon leur type de liaison (covalent, ionique, van der Waals, métallique ...). Dans le cas des agrégats métalliques, les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble du système et le nuage électronique peut être considéré comme un gaz d'électrons presque libres. De manière générale, les agrégats métalliques sont caractérisés par un pic de photo-absorption très prononcé dans les fréquences du visible. C'est le pic du plasmon de surface (plasmon de Mie [7]) qui se différencie du plasmon de volume dans les solides, notamment par une fréquence de résonance plus petite $\omega_{Mie} = \omega_p/\sqrt{3}$, où ω_p correspond à la fréquence du plasmon de volume. Une excitation plasmon de Mie correspond alors à des oscillations collectives dipolaires de translation des électrons de valence par rapport au fond ionique, tandis que le plasmon de volume correspond à des ondes de compression. Notons qu'en physique nucléaire on retrouve un phénomène équivalant aux oscillations de Mie, appelé "résonance nucléaire géante". Celui-ci désigne des oscillations purement de translation des protons par rapport aux neutrons. Si tous les modes multipolaires existent bel et bien dans les agrégats métalliques, le mode dipolaire est nettement prédominant [8].

1.2 Les échelles de temps

L'existence d'un pic de résonance plasmon prononcé, rend les agrégats métalliques particulièrement sensibles aux sources capables d'exciter le plasmon. Parmi celles-ci, nous pouvons distinguer trois types d'excitations :

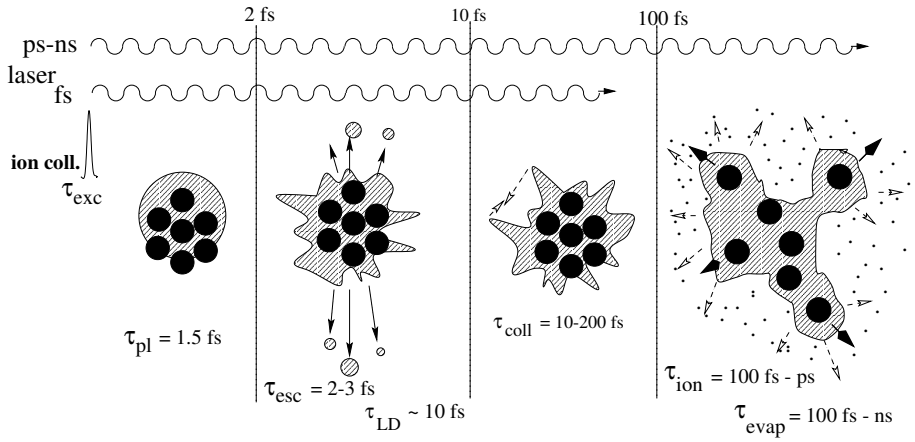


FIG. 1.1 – Réponse d'un agrégat métallique soumis à une excitation brève mais intense. Figure extraite de *[22]*.

- une forte impulsion de très courte durée, engendrée, par exemple, par une collision périphérique d'un ion multichargé,
- les lasers femtoseconde, pouvant facilement atteindre des intensités de l'ordre de 10^{16} W/cm^2
- les lasers pico/nanoseconde d'intensité plus faible, utilisés essentiellement pour chauffer les agrégats.

Dans tous les cas, tant qu'on reste dans un régime optique, le transfert de l'énergie du champ extérieur vers les agrégats se fait initialement exclusivement par le nuage électronique via l'interaction Coulombienne. L'énergie absorbée par le plasmon est alors transférée aux différents degrés de liberté électronique et ionique selon une hiérarchie d'échelle de temps bien définie.

Nous avons schématisé dans la FIG. 1.1 la réponse électronique et ionique d'un agrégat de sodium soumis à une très *courte* excitation (par exemple : collision périphérique d'un ion multichargé). Le choix du mécanisme d'excitation utilisé ici est motivé par le fait qu'il permet de bien distinguer les différentes étapes de relaxation. La FIG. 1.1 montre les principaux processus de relaxation d'un agrégat métallique excité, ainsi que leur échelle de temps associée.

Couplage au plasmon ($t < 2$ fs). Dans une première étape, l'impulsion écarte pendant un bref instant le nuage électronique de sa position d'équilibre. Ceci engendre des oscillations dipolaires électroniques à la fréquence du plasmon de Mie, qui dans les agrégats de sodium correspond à une période de $\tau_{\rm pl} = 2\pi/\omega_{pl} \simeq 1.5$ fs.

Fragmentation Landau ($2 < t < 10$ fs). Les oscillations collectives de densité de charges sont alors rapidement amorties par *l'émission directe* électronique et la fragmentation de Landau[†], c'est-à-dire, le couplage de l'excitation plasmon avec les états particule-trou (1ph) voisins. Notons que, de ce point de vue, l'émission directe n'est rien d'autre que le couplage du plasmon avec le continuum. L'échelle de temps associée à l'émission directe τ_{esc} est liée à la période plasmon, celle de la fragmentation de Landau dépend de la densité d'états 1ph et de leur force de couplage respective avec le plasmon. Pour des petits agrégats, la densité spectrale est faible et l'amortissement de Landau négligeable. Pour les agrégats comportant entre 50 et 1000 atomes, le temps caractéristique est de $\tau_{\text{LD}} = 10$ fs [9].

Dans le cas d'une excitation intense, l'émission directe peut être très importante et constitue alors la principale cause de l'amortissement du moment dipolaire. En effet, pendant cette courte phase ($\tau_{\text{esc}} \sim 2 - 3$ fs), une grande partie de l'énergie déposée dans le plasmon est perdue sous forme d'énergie cinétique d'électrons émis. La fragmentation de Landau, quand à elle, amortit le plasmon en détériorant la cohérence initiale du mouvement collectif dipolaire. La combinaison des deux processus engendre de fortes fluctuations de la densité de charge, permettant aux électrons d'entrer occasionnellement en collision.

Collisions électroniques ($10 < t < 100$). Le troisième dessin de la FIG. 1.1 montre ainsi le système dans un état excité hors équilibre, les flèches opposées représentant schématiquement une collision électron-électron. Le système tend maintenant à retrouver un équilibre thermique, en transférant l'énergie dipolaire (voire multipolaire) restante via les collisions électron-électron aux degrés de liberté électroniques. Le temps de relaxation τ_{coll} vers un état d'équilibre thermique dépend fortement de la température électronique T et donc de l'énergie d'excitation E^*. Des calculs systématiques, réalisés par Domps *et al.* [10], pour des agrégats de sodium, montrent que le temps de relaxation varie comme

$$\tau_{\text{coll}}^{-1} = 0.4\,T^2 = 0.3\,\frac{E^*}{N_e}\ \text{fs}^{-1} \tag{1.1}$$

oú N_e représente le nombre d'électron du système en question. Ainsi, selon l'énergie d'excitation et la taille du système, le temps typique de thermalisation prend des valeurs très variables, situées entre environ 10 et 200 fs. La FIG. 1.2 montre la dépendance du temps de relaxation en fonction de la température électronique $k_B T$.

[†]en analogie avec l'amortissement de Landau dans les plasmas, à savoir, l'amortissement des oscillations électroniques dans les plasmas dû à la dispersion des vitesses électroniques autour de la vitesse du groupe

Tant qu'on reste dans un régime linéaire $E^*/N < 0.3$ eV ($k_B T < 0.5$ eV) l'amortissement dû aux collisions est négligeable devant l'amortissement de Landau. Ce dernier ne dépend pas de la température et est donc dominant à basse énergie. Cependant, pour des énergies d'excitation plus élevées $E^*/N > 0.3$ eV ou encore $k_B T > 0.5$ eV, les collisions à deux corps deviennent le processus dissipatif prédominant.

Evaporation thermique ($t > 100$ fs). Après la phase de thermalisation, l'agrégat subit une *évaporation thermique* électronique, d'autant plus importante que la température électronique est grande. Cette émission thermique est moins violente que l'émission directe mais peut durer de l'ordre de plusieurs picosecondes. Son temps caractéristique peut être estimé à l'aide de la formule de Weisskopf [11]

$$\tau_{\text{evap}}^{-1} = (2m/\hbar^3\pi^2)\sigma\, T^2 \exp(-I_{\text{p}}/T) \quad \text{fs}^{-1} \quad , \sigma \simeq \sigma_{\text{geo}} = \pi R^2 \tag{1.2}$$

où I_{p} représente le potentiel d'ionisation. Ainsi, pour des températures supérieures à 0.7 eV, le temps caractéristique d'évaporation thermique τ_{evap} peut descendre jusqu'à atteindre des valeurs de l'ordre de 10 fs, l'évaporation thermique peut alors interférer non seulement avec le mouvement ionique mais aussi avec l'émission électronique directe.

Réponse ionique ($t > 100$ fs). Jusqu'ici, la réponse de l'agrégat est exclusivement électronique. Les ions de sodium, ayant une masse M_{Na} relativement élevée comparée à la masse électronique m_e ($M_{\text{Na}}/m_e \sim 40000$), ne réagissent pas immédiatement au changement de la densité électronique. Le temps caractéristique de la réponse ionique à une excitation très courte mais intense est de l'ordre de 100 fs. L'agrégat réagit à ce défaut de charge, en émettant des fragments chargés (dimères, trimères) ou si l'état de charge de l'agrégat est trop élevé, en se fragmentant complètement sous l'effet des forces répulsives coulombiennes.

Remarquons, pour finir, que dans le cas d'une excitation laser femtoseconde d'une durée de 100 fs, les différentes étapes ne peuvent plus être si facilement distinguées comme dans le cas d'un pulse électromagnétique quasi-instantané. D'un côté, l'émission directe ne se limite plus aux premiers instants de la réponse électronique, mais peut, bien sûr, persister pendant une bonne partie du pulse. De l'autre côté, au fur et à mesure que la température électronique augmente, les temps caractéristiques de thermalisation τ_{coll} et d'évaporation thermique τ_{evap} se chevauchent avec les temps caractéristiques de l'amortissement de Landau τ_{LD} et de l'émission directe τ_{esc} (voir FIG. 1.2). On observe alors une compétition entre cette dernière et l'évaporation thermique. Ainsi dans le cas d'une excitation laser femtoseconde, la thermalisation électronique via les collisions électron-électron devrait influencer

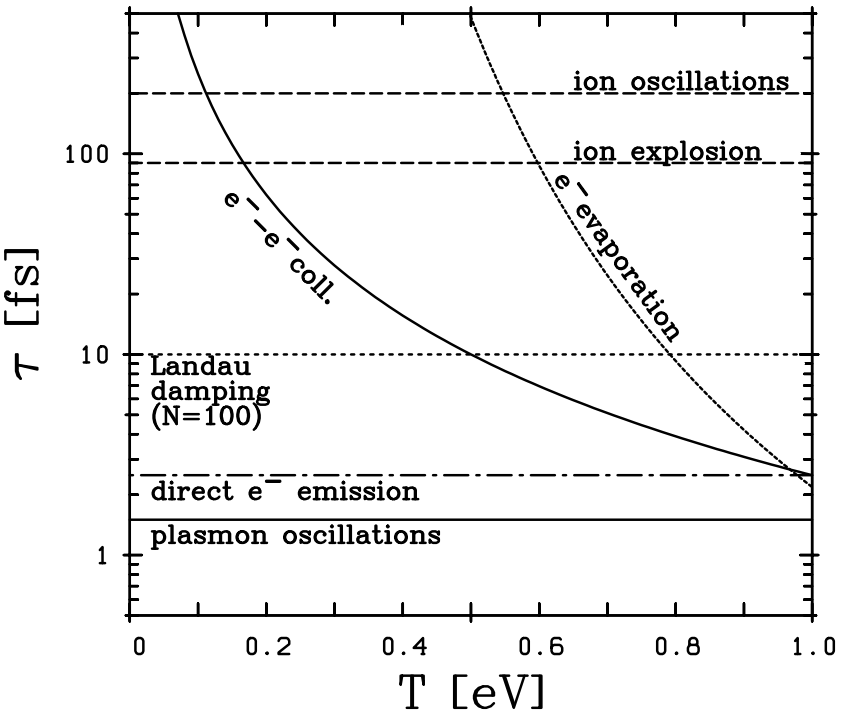


FIG. 1.2 – Les temps caractéristiques en fonction de la température électronique. A haute température, le taux de collision ainsi que l'évaporation thermique ne sont plus négligeables et interfèrent avec la fragmentation de Landau et l'émission directe. Figure extraite de *[22]*.

fortement le spectre d'émission. Enfin, des états de charge élevés ainsi que la réponse ionique vont modifier le spectre de photo-absorption, qui va influencer à son tour la réponse électronique à l'excitation laser. Ce couplage complexe entre le laser femto-seconde, les électrons et les ions joue un rôle essentiel dans le dépôt d'énergie dans les agrégats métalliques.

1.3 Motivations

Beaucoup d'études expérimentales ont été consacrées à l'interaction d'agrégats de gaz rares avec des champs lasers très intenses. [2, 3, 4, 15, 19]. Celles-ci montrent qu'il est possible de déposer sur un temps court une grande quantité d'énergie dans les agrégats, un phénomène qui n'est observé ni dans les gaz, ni dans les solides. Dans certain cas, l'absorption de l'énergie du laser par l'agrégat peut même approcher les

100% [19]. Ce couplage extrêmement fort entre le rayonnement électromagnétique et la matière est dû principalement à une densité électronique élevé qui après ionisation d'une partie de son cortège électronique présent un pic de photo-absorption élevé (pic plasmon).

Dans les agrégats métalliques, les excitations dipolaires sont déjà observables pour des petits agrégats et sans ionisation préalable. En d'autre termes, on n'a pas besoin d'un champ laser très intense pour créer puis exciter le plasmon. Ainsi, contrairement aux agrégats de gaz rares, les agrégats métalliques sont des candidats idéaux pour examiner le rôle du plasmon dans le couplage entre laser et matière [16, 18, 20]. Sur le plan théorique, des calculs récents [21], basés sur *l'approximation de la densité locale dépendant du temps* (TDLDA) ont par exemple montré que des pulses laser femtoseconde proches de la résonance créent des amplifications de champs énormes dans les agrégats de sodium. Des calculs similaires montrent aussi que, pour un même nombre d'électrons émis, le dépôt d'énergie sous forme d'énergie intrinsèque thermique est plus important à la résonance que hors résonance [22]. Enfin, d'autres calculs, toujours basés sur le formalisme TDLDA, explorent l'effet du mouvement ionique sur la réponse optique. Ils montrent ainsi que l'expansion ionique peut conduire le pic plasmon en résonance avec la fréquence laser [25], confirmant des résultats expérimentaux [18].

Cependant, tous ces calculs théoriques utilisent une approche purement de champ moyen pour sonder le plasmon, et négligent donc les phénomènes dus aux corrélations dynamiques tels que la relaxation. Or dans un système fortement excité, les corrélations dynamiques peuvent avoir un effet non-négligeable sur la dynamique électronique non-linéaire ainsi que sur la dynamique moléculaire de l'agrégat en général. Ce phénomène devient surtout crucial en présence d'une excitation laser recouvrant à la fois les temps caractéristiques de la thermalisation, de l'évaporation thermique et de la réponse ionique ($\tau_{\text{laser}} \geq \tau_{\text{coll}}$, τ_{evap}, τ_{ion}).

Le but de cette thèse est précisément d'analyser sur un plan théorique la contribution des collisions électron-électron au transfert d'énergie du champ extérieur vers les degrés de liberté électroniques et ioniques dans les agrégats métalliques de taille moyenne (typiquement les agrégats Na_n^+ , $n \leq 100$). Nous allons montrer que ces collisions électron-électron ont une influence capitale sur la quantité d'énergie déposée et de ce fait un impact non-négligeable sur le couplage électron-ion. Visant la description dynamique électronique et ionique d'agrégats de l'ordre de cent atomes dans un schéma tridimensionnel sans symétrie et sur un temps au-delà de la réponse ionique, un traitement purement quantique est pour l'instant trop ambitieux, même dans le cadre de la TDLDA. De plus, la prise en compte de collisions électron-électron pour une description électronique au-delà du champ moyen est peu

aisée.

L'approximation semi-classique semble alors plus attrayante pour décrire les agrégats dans la gamme des hautes énergies. Elle permet en effet d'inclure facilement, à l'aide des équations cinétiques, un terme de collisions dans l'approximation Markovienne prenant en compte les collisions électron-électron. L'outil retenu pour décrire ce type de physique est l'équation *Vlasov-Ühling-Uhlenbeck* notée encore VUU, une équation semi-classique de type Boltzmann, qui a déjà fait ses preuves dans la physique nucléaire [12, 13, 14]. Un autre avantage du passage de l'équation semi-classique est quelle peut être résolue numériquement par un algorithme économique, permettant de décrire des agrégats de taille moyenne sur un temps au-delà de la réponse ionique.

Le premier chapitre sera consacré à la dérivation de l'équation VUU ainsi qu'à son domaine de validité pour décrire de gros agrégats métalliques violemment excités. Dans la deuxième partie, nous présenterons la résolution numérique de l'équation VUU et en particulier une méthode robuste et économique pour évaluer l'intégrale de collision. Ensuite, nous analyserons les propriétés fondamentales électroniques, et ioniques de quelques agrégats de sodium dans un cadre semi-classique avec un fond ionique discret en termes de pseudo-potentiels. Les résultats seront alors comparés aux propriétés données par le formalisme quantique TDLDA. Nous étudierons la question de l'importance de la diffusion électron-ion dans la dynamique non-linéaire et nous la comparerons à la diffusion électron-électron. Finalement, nous regarderons en détail l'impact des collisions électron-électron sur la dynamique linéaire et non-linéaire. L'accent sera mis sur le dépôt d'énergie, la distribution angulaire des électrons émis ainsi que sur la réponse ionique.

Chapitre 2

Vers une dynamique moléculaire semi-classique

Sommaire

2.1 Le modèle physique 13
2.1.1 L'équation de Hartree-Fock dépendante du temps 17
2.1.2 L'équation TDLDA 19
2.1.3 La transformée de Husimi 22
2.1.4 L'équation de Vlasov-LDA comme limite semi-classique de TDLDA 24
2.2 Prise en compte explicite des ions 26
2.2.1 Les pseudo-potentiels locaux et non-locaux 26
2.2.2 Dynamique ionique 28
2.3 Les corrélations dynamiques 29
2.3.1 Motivations 29
2.3.2 L'équation Vlasov-Ühling-Uhlenbeck 30
2.3.3 Le problème du double comptage 32
2.3.4 Estimation de la section efficace 32
2.4 Les observables physiques 37

2.1 Le modèle physique

La description théorique de la dynamique d'un système à N-corps comme les agrégats est un problème extrêmement complexe. Or, dans le cas des agrégats métalliques, les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble

du système tandis que les électrons de cœur sont étroitement liés au noyau. Il est alors possible d'introduire des approximations pour réduire le nombre de degrés de liberté électroniques dans les agrégats. Ainsi, la description théorique de la dynamique électronique peut être considérablement simplifiée dans le cas des agrégats de sodium. En effet, la nette séparation en énergie entre les 10 électrons de cœur étroitement liés et 1 électron de valence presque libre de l'atome Na, permet de limiter la dynamique électronique aux électrons de valence seuls, les électrons de cœur pouvant être considérés comme figés et non-polarisables. Les électrons de valence baignent ainsi dans un fond ionique positif, (noyaux + électrons de cœur) et interagissent entre-eux par le potentiel Coulombien à deux corps. Les électrons de cœur, en revanche, peuvent être absorbés par une représentation simplifiée de l'ions en termes de pseudo-potentiels V_{ps}. Ce découplage entre électrons de valence et électrons de cœur est justifié tant que la force du champ externe reste bien inférieure à la force de liaison de l'électron de cœur le plus proche. Ainsi, dans le cas du sodium, les électrons de cœurs ne jouent un rôle que pour des intensités laser supérieurs à 10^{16} W/cm^2 [22], ce qui est largement supérieur aux intensités envisagées ici. Enfin, comme la masse des ions est plus de quatre ordres de grandeur supérieurs à la masse des électrons, on peut découpler la dynamique ionique de la dynamique électronique. Ainsi, dans un premier temps nous allons considérer la dynamique électronique seule.

La réponse électronique d'un tel système, soumis à une excitation externe violente (régime non-perturbatif) est idéalement décrite par l'équation de Schrödinger à N-corps. Vu les énergies mises en jeu dans le cadre de notre étude, on peut négliger, de manière légitime, le couplage spin-orbite, le couplage des électrons avec le champ magnétique induit par le mouvement du nuage électronique ainsi qu'avec le champ magnétique du champ laser. L'hamiltonien électronique $\hat{H}$ pour un tel système à N particules s'écrit alors comme la somme de trois termes à un corps plus un terme d'interaction à deux corps :

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{i=1}^{N} \hat{K}_i + \sum_{i<j}^{N} \hat{V}_{ij} \\
\hat{K}_i &= \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ion}(\hat{\mathbf{r}}_i) + V_{ext}(\hat{\mathbf{r}}_i, t) \\
\hat{V}_{ij} &= \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|} \quad .
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Dans l'hamiltonien (2.1), m représente la masse de l'électron, $e^2 = q^2/4\pi\epsilon_0$ la

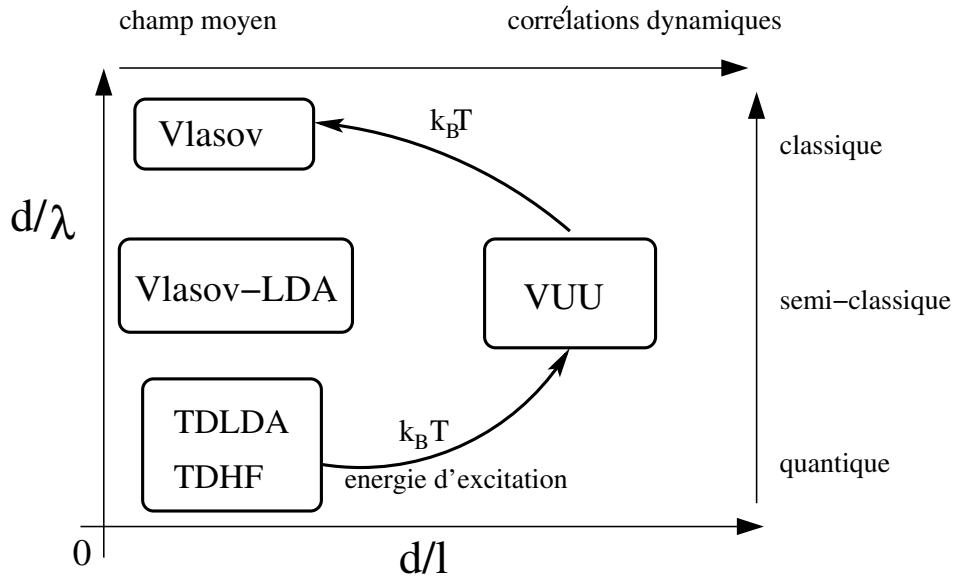


FIG. 2.1 – Diagramme montrant la validité des différents modèles en fonction de l'énergie

constante de couplage coulombienne,

$$V_{\text{ion}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{\text{ion}}} V_{\text{ps}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \tag{2.2}$$

le potentiel ionique et enfin V_{ext} le potentiel d'excitation dépendant du temps provenant d'une source extérieure. Les électrons sont décrits soit par une fonction d'onde à N-corps Ψ_N, soit de manière équivalente par la matrice densité à N-corps $\hat{\rho}_N = |\Psi_N\rangle\langle\Psi_N|$. L'évolution dans le temps de la matrice densité est donnée par l'équation de Liouville-von Neumann

$$\frac{\partial \hat{\rho}_N}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}_N] \tag{2.3}$$

Malheureusement, l'équation (2.3) se révèle pratiquement impossible à résoudre dans le cas de plusieurs électrons, du fait de la complexité de la matrice densité $\hat{\rho}_N$ due aux corrélations entres les électrons. Il faut alors simplifier le problème en introduisant des approximations en fonction de la gamme d'énergie considérée. Un moyen de simplifier le problème à N-corps consiste à remplacer le potentiel d'interaction à 2-corps V_{ij} par un potentiel effectif à 1-corps. C'est l'approximation de *champ*

moyen. Les N électrons ne se voient plus individuellement, mais à travers un champ moyen effectif créé par l'ensemble des électrons. L'approximation de champ moyen est justifiée lorsque les collisions entre électrons peuvent être négligées, c'est-à-dire lorsque le libre parcours moyen électronique l est grand devant la distance inter-particule $d = \rho^{-1/3}$ où ρ représente la densité moyenne de l'agrégat ($d/l \ll 1$). Ceci est effectivement le cas à basse énergie (proche de l'état fondamental). Presque tous les états en dessous de Fermi sont alors complètement occupés et la plupart des collisions électron-électron sont interdites par le principe d'exclusion de Pauli. Dans cette catégorie d'équations de champ moyen quantique se trouvent les équations comme *Hartree Fock dépendant du temps* (TDHF) ou TDLDA qui seront présentées explicitement plus loin. Ces équations sont capables de décrire avec une bonne précision des propriétés optiques linéaires et permettent, par exemple, de retrouver la réponse optique d'agrégats métalliques, en accord avec les expériences [26].

Une deuxième manière de simplifier le problème est de remplacer la description quantique des électrons par une description semi-classique. Le passage à une description semi-classique est motivé par les considérations suivantes.

D'une part, l'approximation semi-classique est justifiée quand la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda_B = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$, qui donne approximativement l'extension de la fonction d'onde associée à une particule ayant une énergie $k_B T$, est petite devant la distance moyenne inter-particule ($d/\lambda \gg 1$). En d'autres termes, si le recouvrement des fonctions d'onde est faible, les effets quantiques deviennent négligeables et la dynamique est dominée par des effets classiques. On peut alors, dans un premier pas, remplacer la TDLDA par sa limite semi-classique, pour obtenir finalement Vlasov-LDA une équation de champ moyen semi-classique. Dans ce cadre, les électrons sont décrits par une fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ dans l'espace des phases.

D'autre part, lorsque l'énergie d'excitation augmente, les corrélations dynamiques ignorées au niveau LDA (cf. section 2.3.3) doivent être prises en compte, par exemple sous forme d'un noyau de collisions. En effet, soumis à une excitation intense, les niveaux en dessus de l'énergie de Fermi se peuplent, laissant derrière eux des trous. Ceci réduit le libre parcours moyen l et les collisions électron-électron ne sont plus négligeables. Une description de champ moyen devient alors insuffisante. Or, le formalisme semi-classique permet d'inclure facilement via les équations cinétiques un terme de collisions Markovien (collisions sans mémoire), prenant en compte les collisions électron-électron. Ainsi, pour aller au-delà du champ moyen, l'équation Vlasov-LDA est complétée par un noyau de collision d'Ühling-Uhlenbeck (noyau de collision de type Boltzmann, mais intégrant le principe de Pauli). On obtient alors une équation semi-classique appelée VUU-LDA qui, com-

parée à l'équation Vlasov, inclue en plus des corrélations dynamiques.

Enfin, un dernier avantage du formalisme semi-classique est de type numérique. Etant moins coûteux que son équivalent quantique, il permet de décrire des agrégats plus gros ($\simeq 100$ atomes) et sur un temps bien supérieur à la réponse ionique.

Le schéma FIG. 2.1 donne une représentation graphique de cette discussion. Le diagramme montre la validité des différents modèles présentés ici en fonction de l'énergie. A basse énergie, on a $d/l \ll 1$ et $d/\lambda \ll 1$ et nous retrouvons les équations de champ moyen quantiques comme TDLDA et TDHF. En présence d'une forte excitation, ou quand la température électronique augmente (indiqué par une flèche dans la FIG. 2.1), on a $d \approx l$ et $d \gtrsim \lambda$. Le recouvrement des fonctions d'onde devient alors faible et le taux de collisions électron-électron non-négligeable. Les électrons peuvent alors être décrits par une équation semi-classique au-delà du champ moyen, à savoir VUU-LDA. Finalement, pour compléter ce diagramme, dans la limite des très hautes énergies $d \gg \lambda$ (plasmas chauds), la section efficace totale électronique s'amenuise considérablement, réduisant de nouveau le taux de collision à une valeur négligeable. Les électrons sont alors parfaitement bien décrit par l'équation de Vlasov, une équation purement classique de champ moyen [74].

2.1.1 L'équation de Hartree-Fock dépendante du temps

Une façon de retrouver l'équation TDHF consiste à utiliser les matrices densité réduites données par la trace partielle sur la matrice densité à N-corps :

$$\hat{\rho}_k(1,2,\ldots,k) = \frac{N!}{(N-k)!}\mathrm{Tr}_{k+1}\ldots\mathrm{Tr}_N\hat{\rho}_N(1,2,\ldots,N) \quad . \tag{2.4}$$

On peut alors montrer que l'équation de Liouville-von Neumann (2.3) équivaut à une cascade de N équations couplées, connues sous le nom de hiérarchie BBGKY quantique [29, 85]. Ces équations donnent l'évolution en temps de la matrice densité réduite $\hat{\rho}_k$ en fonction de $\hat{\rho}_k$ elle-même et de la matrice densité réduite d'ordre supérieur $\hat{\rho}_{k+1}$. L'ordre le plus bas (non nul) de cette hiérarchie donne l'évolution en temps de la matrice densité à 1-corps

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}_1(1)}{\partial t} = [\hat{K}_1, \hat{\rho}_1(1)] + \mathrm{Tr}_2[\hat{V}_{12}, \hat{\rho}_2(1,2)] \quad . \tag{2.5}$$

Pour fermer l'équation (2.5) à l'ordre 1 on remplace la matrice densité à 2-corps par un produit antisymétrique de matrice densité à 1-corps

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{r}'|\hat{\rho}_2(1,2)|\mathbf{r}\rangle &= \langle\mathbf{r}'|\hat{A}(1,2)\rho_1(1)\rho_1(2)|\mathbf{r}\rangle \quad . \\ &= \hat{\rho}_1(\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}_1)\hat{\rho}_1(\mathbf{r}'_2,\mathbf{r}_2) - \hat{\rho}_1(\mathbf{r}'_2,\mathbf{r}_1)\hat{\rho}_1(\mathbf{r}'_1,\mathbf{r}_2)\end{aligned} \tag{2.6}$$

C'est l'approximation d'Hartree-Fock dans la représentation des coordonnées. Elle revient à remplacer la fonction d'onde à N-corps Ψ_N dans l'équation de Schrödinger par un déterminant de Slater de fonctions orbitales $\phi_i,\ i = 1 \ldots N$. L'opérateur $\hat{A}(1,2)$ représente l'opérateur d'antisymétrisation, imposé par la nature fermionique des particules. En injectant (2.6) dans (2.5) on obtient l'équation d'Hartree-Fock dépendante du temps (TDHF) :

$$\frac{\partial \hat{\rho}_1}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{K}_1 + \hat{V}_{\mathrm{HF}}, \hat{\rho}_1] \quad , \tag{2.7}$$

$$\hat{\rho}_1 = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i\rangle\langle\phi_i| \quad ,$$

$$V_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \underbrace{e^2 \int \mathrm{d}\mathbf{r}'' \frac{\rho_1(\mathbf{r}'')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|}}_{\text{Hartree}} \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) - \underbrace{e^2 \frac{\rho_1(\mathbf{r}', \mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Fock}} \quad . \tag{2.8}$$

L'équation (2.7) simplifie énormément la description de la dynamique électronique. D'une part, les électrons ne sont plus décrits par une matrice densité à N-corps mais par une matrice densité à 1-corps. D'autre part, le potentiel d'interaction à 2-corps V_{ij} est remplacé par le potentiel effectif V_{HF}. Dans (2.8), le terme d'Hartree est simplement le potentiel Coulombien engendré par la densité électronique $\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r})$. Le terme de Fock représente l'interaction avec un trou d'échange[†], conséquence directe du principe d'exclusion de Pauli. Cependant il reste une difficulté de taille, qui rend la résolution numérique de TDHF très fastidieuse quand N augmente. En effet, comme TDHF est une équation auto-cohérente, c'est-à-dire que son hamiltonien dépend lui-même de $\hat{\rho}$, le potentiel V_{HF} doit être évalué à chaque pas de temps. Cependant, la non-localité du potentiel de Fock rend l'évaluation de l'équation TDHF très gourmande en temps CPU et on arrive vite aux limites du faisable. Enfin, TDHF ne prend pas en compte les corrélations entre les électrons de type autre que celles de Pauli. En effet, ρ_2 donne la probabilité d'avoir simultanément une particule en r_1 et une autre en r_2. Mais à cause des forces répulsives entre deux électrons, la probabilité d'avoir deux particules très proches l'une de l'autre est plus petite que le simple produit des probabilités d'avoir une particule quelque part dans l'espace. Cette interaction crée les corrélations ignorées au niveau Hartree-Fock. Ces corrélations peuvent être réintroduites en développant la fonction d'onde à N-corps en une somme "infinie" de déterminants de Slater de configurations différentes. C'est la méthode de l'interaction des configurations (CI).

[†]Un électron est "évité" par les autres électrons ayant le même spin que lui. Ceci crée un trou (de Pauli) autour de cet électron dont la charge est égale à l'opposé de la charge électrique.

Ces méthodes ont été utilisées surtout pour le calcul de structures de petits agrégats jusqu'à environ 10 atomes [28]. Malheureusement, l'effort numérique qu'exigent ces méthodes est énorme, rendant leur utilisation dans notre étude impossible.

2.1.2 L'équation TDLDA

Alternativement, un formalisme similaire mais numériquement plus avantageux, peut être dérivé à partir de la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendant du temps (TDDFT), à savoir l'équation TDLDA. Celle-ci a déjà été utilisée avec succès pour décrire la dynamique électronique et ionique dans les agrégats métalliques [30] Nous allons maintenant donner un petit aperçu de la manière d'introduire l'équation TDLDA.

La TDDFT, qui dans le cadre formel de Runge et Gross est une méthode *exacte* [31], est particulièrement bien adaptée à la description de la dynamique électronique dans des systèmes à N-corps. Celle-ci est basée sur un concept original : l'ingrédient de base de la théorie n'est plus constitué par une fonction d'onde à N-corps, mais par la densité électronique $\rho(\mathbf{r}, t)$. Dans la formulation de Kohn-Sham [32, 33, 34], le système physique à N électrons est remplacé par un système fictif auxiliaire de N particules sans interaction mais ayant la même densité que le système physique. Ceux-ci évoluent dans un potentiel *local* effectif $V_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}, t)$, construit de manière à ce que la densité du système fictif $\rho_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r}, t)$ évolue de manière identique à $\rho(\mathbf{r}, t)$.

Des particules sans interaction (sans répulsion électron-électron) sont représentées de manière exacte par un déterminant de Slater $\phi_{\mathrm{KS}}(t)$ [†]. Ce déterminant est bâti sur N fonctions orbitales de Kohn-Sham $\phi_i(t)$ dépendant du temps, dont l'évolution en temps est donnée par les équations de Kohn-Sham dépendantes du temps (TDKS), qui sous sa forme d'opérateurs s'écrit de la manière suivante

$$\frac{\partial \hat{\rho}_{\mathrm{KS}}}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar}[\hat{K}_1 + \hat{V}_{\mathrm{KS}}[\rho], \hat{\rho}_{\mathrm{KS}}] \quad , \tag{2.9}$$

$$\hat{\rho}_{\mathrm{KS}} = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$$

$$V_{\mathrm{KS}}[\rho](\mathbf{r}, t) = V_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r}, t) + V_{\mathrm{ion}}(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\text{Hartree}} + V_{\mathrm{xc}}[\rho](\mathbf{r}, t) \tag{2.10}$$

et où la densité électronique du système réel est obtenue à partir des éléments

[†]Contrairement à un système de N particules en interaction, où la fonction d'onde à N-corps est une combinaison linéaire d'un nombre infinie de déterminants de Slater de configurations différentes (Interaction des configurations CI)

diagonaux de la matrice densité de Kohn-Sham

$$\rho(\mathbf{r},t) = \rho_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r},t) = \sum_{i=1}^{N} |\phi_i(\mathbf{r},t)|^2 \quad .$$

L'équation (2.9) ressemble beaucoup à l'équation d'Hartree-Fock dépendent du temps (2.7). Pourtant, l'avantage de l'équation (2.9) par rapport à l'équation TDHF est net :

1. D'abord, l'équation TDKS est une formulation exacte d'un système à N-corps en interaction. En effet, le potentiel effectif $V_{\mathrm{KS}}[\rho](\mathbf{r},t)$ contient, en plus du potentiel extérieur, ionique et d'Hartree, le potentiel $V_{\mathrm{xc}}[\rho](\mathbf{r},t)$ représentant l'interaction avec un trou d'échange-corrélation. Comparé au potentiel effectif de Hartree-Fock, le potentiel KS prend donc en compte les corrélations entre les électrons. C'est l'avantage formel majeur de TDKS par rapport à TDHF.
2. Contrairement au potentiel effectif d'Hartree-Fock $V_{\mathrm{HF}}(\mathbf{r},\mathbf{r}')$, le potentiel de Kohn-Sham $V_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r})$ est une fonction locale† de $\mathbf{r}$. Du point de vue numérique, la localité du potentiel V_{xc} rend (2.9) théoriquement à peine plus lourd et difficile à résoudre que l'équation d'Hartree.
3. Enfin, le dernier état occupé KS donne exactement le premier potentiel d'ionisation, tandis que Hartree-Fock ne fait que l'approcher [35].

Le formalisme TDKS offre donc un moyen économique et précis pour décrire la dynamique électronique. Cependant, l'équation (2.9) contient une difficulté de taille ; le potentiel $V_{\mathrm{KS}}(\mathbf{r},t)$ exact n'est malheureusement pas connu à nos jours et doit être approché. L'approximation la plus simple (et aussi la plus utilisée) pour $V_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r},t)$ est basée sur le gaz d'électrons uniforme, à savoir l' *approximation de la densité locale* dite *"adiabatique" (ALDA)* ou *dépendante du temps*. On obtient alors l'équation TDLDA qui est une forme approchée de TDKS. Elle utilise la même fonctionnelle pour le potentiel d'échange et corrélation que la l'approximation LDA statique mais avec une densité dépendante du temps

$$V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{ALDA}}[\rho](\mathbf{r},t) = V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(\rho(\mathbf{r},t)) = \frac{d}{dn}(n\mathcal{E}_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}(n))\Big|_{n=\rho(\mathbf{r},t)} \quad , \tag{2.11}$$

†Ici il faut faire attention à la notion de localité. La non-localité, intrinsèque au potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps ne permet pas un développement en termes de gradients en fonction de la densité comme dans le cas de la fonctionnelle de la densité (DFT) statique. Cependant, celle-ci devient possible si on reformule la TDDFT en termes de courants de probabilité.

où $\mathcal{E}_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{hom}}$ est l'énergie d'échange et corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Pour le potentiel d'échange-corrélation nous utilisons la paramétrisation de Gunnarsson et Lundqvist [39] :

$$V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[\rho](\mathbf{r},t) = \underbrace{-\mathrm{e}^2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho(\mathbf{r},t)^{\frac{1}{3}}}_{\text{échange}} \underbrace{-\,0.0333\,\mathrm{e}^2\log\left[1+11.4a_0\left(\frac{4\pi\rho(\mathbf{r},t)}{3}\right)^{\frac{1}{3}}\right]}_{\text{corrélation}} . \tag{2.12}$$

Le potentiel d'échange est obtenu à partir de la fonctionnelle de l'énergie d'échange de Dirac d'un gaz d'électrons uniforme (cf. équation Thomas-Fermi-Dirac), tandis que le potentiel de corrélation correspond à un ajustement du potentiel de corrélation d'un gaz uniforme, dont la forme analytique *exacte* n'est pas connue à nos jours [38].

De par sa définition, la ALDA est une bonne approximation pour des densités variant lentement en espace mais aussi en temps. Cependant, contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre, l'approximation LDA donne aussi de bons résultats dans des systèmes ayant des forts gradients de densité comme les atomes ou les molécules [78] (voir Annexe A). De même, l'approximation ALDA donne des résultats convaincants pour des densités variant rapidement en temps. Elle satisfait en particulier le *théorème du potentiel harmonique* (HTP) [36], qui constitue un résultat exact pour la dynamique d'un système à N-corps au-delà de la réponse linéaire. Ainsi la méthode TDLDA est utilisée avec succès pour d'écrire la dynamique linéaire et même non-linéaire dans des systèmes appartenant à des domaines aussi variés que la physique nucléaire, la physique moléculaire et la physique des agrégats [30, 37].

Néanmoins, il est possible d'aller au-delà de l'approximation ALDA. On peut bien sûr, comme dans le cas statique (DFT), inclure des corrections de gradient de la densité et remplacer l'approximation LDA par l'approximation GGA (*generalized gradient approximation*)[40, 41]. Celle-ci améliore de manière générale l'énergie totale, l'énergie de dissociation ainsi que la structure des molécules. Cependant, dans les métaux, les gradients de densité se sont pas très importants et l'approximation LDA est tout à fait suffisante.

Un autre type de correction consiste à éliminer la contribution de l'interaction de l'électron avec lui-même dans l'énergie totale. Cette erreur, introduite par le terme d'Hartree, n'est pas exactement annulée par le terme d'échange LDA, comme c'est la cas dans l'équation d'Hartree-Fock et la propriété 3 (page 20) n'est alors plus satisfaite par l'approximation LDA. Dans la littérature on propose plusieurs solutions avec des degrés d'approximation différents [42, 43]. Cependant, dans le cas d'énergies d'excitation élevées, l'erreur due à l'auto-interaction peut être négligée

au profit d'une économie numérique considérable.

Enfin, une dernière amélioration essentielle vis à vis de l'approximation ALDA, consiste à inclure une correction dynamique pour aller au-delà des corrélations adiabatiques. C'est un domaine de recherche très actif et un premier résultat, basé sur les courants locaux, semble prometteur [80]. Dans ce formalisme, on propose de remplacer le potentiel $V_{\mathrm{ex}}^{\mathrm{LDA}}$ par un potentiel toujours local en espace mais non-local en temps. Son atout principal est d'introduire de la friction, responsable de la thermalisation du nuage électronique. Ce terme de dissipation, d'autant plus important que la température électronique est grande, fait cruellement défaut à la TDLDA. Malheureusement, il n'existe pas encore à notre connaissance un algorithme numérique assez économique et robuste pour être applicable ici.

2.1.3 La transformée de Husimi

Dans le but d'étudier les corrections quantiques à la mécanique statistique classique, Wigner introduit en 1932 une représentation de type Fourier, permettant de faire le lien entre la mécanique quantique et la mécanique classique. Celle-ci associe à chaque opérateur quantique son équivalent semi-classique. Soit $\hat{O}$ un opérateur à un corps et $\langle r|\hat{O}|r'\rangle$ ses éléments de matrice dans l'espace des coordonnées r. Sa représentation de Wigner est alors définie par [44]

$$O_W(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \int \mathrm{d}\mathbf{q}\langle \mathbf{r} - \frac{\mathbf{q}}{2}|\hat{O}|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{q}}{2}\rangle \exp\frac{i\mathbf{pq}}{\hbar} \quad . \tag{2.13}$$

Cette transformation étant bijective, O_W contient la même information que $\langle r|\hat{O}|r'\rangle$. En particulier, la transformation de Wigner de l'opérateur matrice densité à un corps $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ donne la fonction de distribution dans l'espace des phases.

$$f_W(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{q}}{(2\pi\hbar)^3}\langle \mathbf{r} - \frac{\mathbf{q}}{2}|\psi\rangle\langle\psi|\mathbf{r} + \frac{\mathbf{q}}{2}\rangle \exp\frac{i\mathbf{pq}}{\hbar} \quad . \tag{2.14}$$

Dans le cas de la matrice densité, on ajoute le facteur de normalisation $(2\pi\hbar)^{-3}$ représentant le volume élémentaire dans l'espace des phases occupé par une particule.

La transformation de Wigner est souvent utilisée pour obtenir la limite semi-classique de l'équation TDLDA ou TDHF [45]. Or, la convergence de l'expansion de Wigner est mauvaise, voire non-existante dans le cas d'un champ moyen auto-cohérent [49, 45, 47] et l'interprétation de f_W incertaine. En effet, comme celle-ci dépend à la fois des variables canoniques $\mathbf{r}$ et $\mathbf{p}$, on pourrait croire qu'elle donne la distribution de probabilité dans l'espace des phases, analogue à celle de la mécanique

classique, et contourner ainsi le problème de la localisation simultanée dans l'espace des phases. Malheureusement, la fonction de distribution f_W est une fonction oscillante et qui n'est pas définie positive partout dans l'espace des phases. Elle peut aussi bien prendre des valeurs positives que négatives et ne peut donc pas être considérée comme une densité de probabilité de présence comme dans le cas classique. C'est le prix à payer pour ne pas violer la relation d'incertitude de Heisenberg.

Pour remédier à cela, on convolue la fonction de distribution de Wigner par une fonction Gaussienne de l'espace des phases de volume $(2\pi\Delta_r\Delta_p)^3$

$$G_{\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{p}}}(\mathbf{r},\mathbf{p}) = (2\pi\Delta_r\Delta_p)^{-3}\exp\left(-\frac{(\mathbf{r}-\bar{\mathbf{r}})^2}{2{\Delta_r}^2} - \frac{(\mathbf{p}-\bar{\mathbf{p}})^2}{2{\Delta_p}^2}\right) \quad . \tag{2.15}$$

Cette dernière n'est en fait rien d'autre que la représentation de Wigner du paquet d'onde minimum

$$\phi_{\bar{\mathbf{r}},\bar{\mathbf{p}}}(\mathbf{x}) = \left(2\pi{\Delta_r}^2\right)^{-3/4}\exp\left(\frac{i\bar{\mathbf{p}}\mathbf{x}}{\hbar} - \frac{(\mathbf{x}-\bar{\mathbf{r}})^2}{4{\Delta_r}^2}\right) \quad . \tag{2.16}$$

En utilisant la formule de Moyal, qui est l'équivalent de l'identité de Parceval pour une transformée de Fourier, nous pouvons relier le produit scalaire quantique au produit scalaire classique. Nous obtenons alors la représentation de Husimi définie par [49]

$$O_H(\mathbf{r},\mathbf{p}) = \int G_{\mathbf{r},\mathbf{p}}(\mathbf{r}',\mathbf{p}')O_W(\mathbf{r}',\mathbf{p}')\mathrm{d}\mathbf{r}'\mathrm{d}\mathbf{p}' \quad . \tag{2.17}$$

Elle revient à convoluer la transformée de Wigner d'un opérateur $\hat{O}$ par la gaussienne (2.15) dans l'espace des phases. La fonction de distribution de Husimi s'écrit alors

$$\begin{aligned} f_H(\mathbf{r},\mathbf{p}) &= \int G_{\mathbf{r},\mathbf{p}}(\mathbf{r}',\mathbf{p}')f_W(\mathbf{r}',\mathbf{p}')\mathrm{d}\mathbf{r}'\mathrm{d}\mathbf{p}' & (2.18)\\ &= (2\pi\hbar)^{-3}\mathrm{Tr}\left[|\phi_{\mathbf{r},\mathbf{p}}\rangle\langle\phi_{\mathbf{r},\mathbf{p}}|\psi\rangle\langle\psi|\right] & (2.19)\\ &= (2\pi\hbar)^{-3}|\langle\phi_{\mathbf{r},\mathbf{p}}|\psi\rangle|^2 \geq 0 \quad . & (2.20) \end{aligned}$$

La fonction de distribution f_H est définie positive partout dans l'espace des phases (2.20). Elle joue le rôle d'une fonction de quasi-probabilité de présence d'une particule similaire à celle en mécanique classique. La relation d'incertitude de Heisenberg est introduite par la relation

$$\Delta_r\Delta_p = \frac{\hbar}{2} \tag{2.21}$$

ce qui correspond à la condition du paquet d'onde minimum (eq. 2.16). Ayant introduit la transformée de Husimi pour un opérateur quelconque (2.17), nous pouvons

définir la transformée de Husimi d'un produit de deux opérateurs quantiques [49]. Cette relation nous sera utile pour définir les relations de commutation et en particulier l'évolution en temps de la fonction de distribution f_H. Considérons deux opérateurs quantique hermitiens $\hat{A}$ et $\hat{B}$. La transformée de Husimi de leur produit s'écrit alors

$$(\hat{A}\hat{B})_H = A_H \exp\left[\left(\Delta_r \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \mathbf{r}} - i\Delta_p \frac{\overleftarrow{\partial}}{\partial \mathbf{p}}\right)\left(\Delta_r \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial \mathbf{r}} + i\Delta_p \frac{\overrightarrow{\partial}}{\partial \mathbf{p}}\right)\right] B_H \quad , \tag{2.22}$$

où les flèches indiquent la fonction sur laquelle le gradient doit être appliqué. Comme la transformée de Husimi d'un produit a les propriétés suivantes

$$\Re\mathrm{e}\,(\hat{A}\hat{B})_H = \Re\mathrm{e}\,(\hat{B}\hat{A})_H \tag{2.23}$$

$$\Im\mathrm{m}\,(\hat{A}\hat{B})_H = -\Im\mathrm{m}\,(\hat{B}\hat{A})_H \quad , \tag{2.24}$$

la transformée d'Husimi du commutateur $(i\hbar)^{-1}[\hat{A},\hat{B}]$ est une quantité réelle

$$\frac{1}{i\hbar}([\hat{A},\hat{B}])_H = \frac{1}{i\hbar}\big((\hat{A}\hat{B})_H - (\hat{B}\hat{A})_H\big) = \frac{2}{\hbar}\Im\mathrm{m}\,(\hat{A}\hat{B})_H \quad . \tag{2.25}$$

Ainsi le produit $(\hat{A}\hat{B})_H$ contient tacitement la relation de commutation.

2.1.4 L'équation de Vlasov-LDA comme limite semi-classique de TDLDA

A partir de la relation (2.25) nous pouvons définir l'évolution en temps de la fonction de distribution $f_H(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$. Le point de départ est l'équation TDKS (2.9) obtenue dans la section précédente. La transformée de l'équation TDKS s'écrit alors

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial\hat{\rho}}{\partial t}\right)_H &= \left(\frac{1}{i\hbar}[\hat{h},\hat{\rho}]\right)_H \qquad , \quad \hat{h} = \hat{K}_1 + \hat{V}_{KS} \\
\frac{\partial f_H}{\partial t} &= \frac{2}{\hbar}\Im\mathrm{m}\,(\hat{h}\hat{\rho})_H \\
&= \frac{2}{\hbar} h_H \sin\left[\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\overleftarrow{\partial}\,\overrightarrow{\partial}}{\partial\mathbf{r}\partial\mathbf{p}} - \frac{\overleftarrow{\partial}\,\overrightarrow{\partial}}{\partial\mathbf{p}\partial\mathbf{r}}\right)\right] \exp\left[{\Delta_r}^2 \frac{\overleftarrow{\partial}\,\overrightarrow{\partial}}{\partial\mathbf{r}\partial\mathbf{r}} + {\Delta_p}^2 \frac{\overleftarrow{\partial}\,\overrightarrow{\partial}}{\partial\mathbf{p}\partial\mathbf{p}}\right] f_H
\end{aligned} \tag{2.26}$$

avec h_H (2.28) et f_H représentant respectivement la transformée de Husimi de l'hamiltonien $\hat{h}$ et de la matrice densité $\hat{\rho}$ à 1-corps. Tout comme la transformée de Wigner, la transformée de Husimi est bijective ; elle contient donc la même

information que la représentation quantique. En ce qui concerne la correspondance entre la mécanique quantique et classique, la fonction de Husimi donne une meilleure représentation que celle de Wigner, car les processus d'observation engendrent généralement un lissage dans l'espace des phases (ici par une Gaussienne de largeur $\hbar$). Ce lissage, propre à la représentation de Husimi, fournit une bien meilleure convergence du développement semi-classique, c'est-à-dire du développement de Taylor en puissances de $\hbar^n$ du commutateur quantique $\left(\frac{1}{i\hbar}[\cdots]\right)$ [47]. Ce développement permet de séparer la contribution classique (terme en $\hbar^0$) de la contribution quantique (termes en $\hbar^n$ d'ordre n supérieur à 0) de l'équation (2.26). La limite semi-classique s'obtient alors en laissant tendre $\hbar \to 0$. Le premier terme non nul du développement est d'ordre $\hbar^0$. Il se réduit au crochet de Poisson classique $\{\cdots\}$. Si nous négligeons tous les autres termes en $\hbar$ d'ordre supérieur à 0, nous obtenons comme limite semi-classique de (2.26)

$$\frac{\partial f_H}{\partial t} = -\{h_H, f_H\} + \mathcal{O}(\hbar) \tag{2.27}$$

Bien que l'équation (2.27) soit purement classique, elle contient tout de même un minimum d'effets quantiques inclus dans l'hamiltonien semi-classique

$$h_H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}'\mathrm{d}\mathbf{p}' G_{\mathbf{r},\mathbf{p}}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') h_W(\mathbf{r}', \mathbf{p}') \tag{2.28}$$

où $h_W(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ représente la transformée de Wigner de l'hamiltonien Kohn-Sham $\hat{h}_{\mathrm{KS}}$ (2.9)

$$h_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + (V_{\mathrm{KS}})_W(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \quad . \tag{2.29}$$

Notons qu'en toute rigueur, la transformée de Wigner/Husimi du potentiel effectif de Kohn-Sham dépendant du temps $V_{\mathrm{KS}}(t)$ dépend à la fois de $\mathbf{r}$ et de $\mathbf{p}$[†]. D'autre part, certaine approximation comme la représentation des ions par des pseudo-potentiels non-locaux introduit également une dépendance en $\mathbf{p}$. Cependant, dans le cas simple de l'approximation LDA et de pseudo-potentiels locaux [51, 50], la transformée de Husimi du potentiel effectif V_{KS} est une fonction de $\mathbf{r}$ seul. L'équation (2.27) peut alors se mettre sous la forme classique de l'équation de Vlasov, ayant un champ effectif incluant en plus un terme d'échange corrélation à l'approximation LDA. C'est la limite semi-classique de l'équation TDLDA qui est connue sous le nom de

[†]En effet, le potentiel d'échange-corrélation dépendant du temps est une fonctionnelle intrinsèquement non-locale, c'est-à-dire que la fonctionnelle ne permet pas une expansion locale en termes de gradient de la densité.

Vlasov-LDA :

$$\boxed{\frac{\partial f_H}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{\mathrm{m}}\frac{\partial f_H}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial V_H^{\mathrm{LDA}}}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial f_H}{\partial \mathbf{p}} = 0} \tag{2.30}$$

Le potentiel V_H^{LDA} qui apparaît dans (2.30) est la transformée de Husimi du potentiel Kohn-Sham à l'approximation LDA

$$V_H^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r},t) = \left[G \star \left(\underbrace{\frac{e^2}{r} \star \rho_W + V_{\mathrm{xc}}^{\mathrm{LDA}}[\rho_W] + V_{\mathrm{ion}} + V_{\mathrm{ext}}}_{V_W^{\mathrm{LDA}}}\right)\right](\mathbf{r},t). \tag{2.31}$$

Ici, le symbole $\star$ désigne l'opérateur de convolution dans l'espace des phases et G la fonction Gaussienne définie par (2.15). Enfin, la densité électronique est obtenue simplement en intégrant la fonction de distribution sur les impulsions,

$$\rho_{W,H}(\mathbf{r},t) = \int f_{W,H}(\mathbf{r},\mathbf{p},t)\mathrm{d}\mathbf{p} \tag{2.32}$$

Comme la transformée de Wigner V_W^{LDA} du potentiel Kohn-Sham en approximation LDA ne dépend pas de $\mathbf{p}$ et donc non plus de Δ_p, on peut prendre Δ_r de manière arbitraire sans que la condition du paquet d'onde minimum (2.21) ne soit mise en défaut. On reviendra au chapitre (4.1.1) sur le choix de Δ_r.

2.2 Prise en compte explicite des ions

Pour simplifier le calcul, les ions ont généralement été remplacés, par un fond ionique positif uniforme, le jellium. L'approximation du jellium a connu beaucoup de succès et a notamment été utilisée pour retrouver les bons nombres magiques dans les agrégats alcalins [5, 76] ainsi que l'énergie du pic plasmon dans les spectres d'absorption. Cependant, son utilisation limite l'étude de l'agrégat à des temps inférieurs à la réponse ionique qui est de l'ordre de 100 fs. En plus, le modèle du jellium ne prend pas en compte la diffusion des électrons par les ions. Si nous voulons décrire le transfert d'énergie dans l'agrégat violemment excité ainsi que le couplage des degrés de liberté électroniques aux degrés de liberté ionique, il est nécessaire de prendre en compte les ions de façon explicite.

2.2.1 Les pseudo-potentiels locaux et non-locaux

Dans des systèmes moléculaires complexes il est souvent possible d'identifier des groupes d'électrons qui jouent un rôle mineur dans la détermination de certaines

observables physiques. C'est effectivement le cas pour les électrons de coeur, quand on s'intéresse par exemple à la géométrie des molécules dans l'état fondamental. Ainsi, le traitement théorique prenant en compte tous les électrons peut sous certaines conditions être simplifié par un formalisme ne considérant que les électrons de valence. On suppose alors que les électrons de coeur (électrons les plus liés) sont assimilables à des couches rigides non-polarisables et que seuls les électrons de valence contribuent à la liaison chimique ainsi qu'à la dynamique électronique.

Rigoureusement, les pseudo-potentiels dans le sens de Phillips and Kleinmann [65] sont toujours non-locaux. Leur construction est assez complexe, utilisant des opérateurs de projection [77], ce qui rend leur application numérique peu commode. Dans le formalisme semi-classique la difficulté est accrue, car la partie non-locale du pseudo-potentiel introduit une dépendance en $\mathbf{p}$. Même si formellement cette non-localité peut être absorbée par une masse effective dépendant de $\mathbf{p}$ dans le cadre de Vlasov-LDA, la mise en œuvre numérique est peu évidente. Cependant, dans certains cas, la non-localité peut être abandonnée au profit de "potentiels modèles" *locaux*. Par potentiel modèle on entend les pseudo-potentiels qui peuvent être décrits par des fonctions analytiques dont les paramètres sont ajustés pour retrouver les quantités physiques pertinentes connues expérimentalement. Les pseudo-potentiels locaux sont surtout adaptés pour les métaux avec un électron de valence presque libre, c'est-à-dire pour lesquels le cœur a une configuration électronique qui est celle d'un gaz rare et ayant un électron de valence de symétrie d'orbitale s. C'est effectivement le cas dans les alcalins comme le sodium (11 électrons) où la configuration des électrons de cœur correspond à celle du Néon et où l'électron de valence est sur une orbital $3s$. Le potentiel modèle doit avoir des propriétés analytiques qui permettent un bon comportement numérique et une application facile. En plus, sa forme doit permettre une interprétation physique satisfaisante. Pour satisfaire ces critères, nous modélisons l'ion Na^+ par une somme de deux fonctions d'erreur [51]

$$\begin{aligned} V_{\rm ps}(r) &= -\frac{e^2}{r}\left[c_1\,\mathrm{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma_1}\right)+c_2\,\mathrm{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma_2}\right)\right] \quad , \quad r=|\mathbf{r}| \qquad (2.33)\\ \mathrm{erf}(x) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \mathrm{d}u\, e^{-u^2} \end{aligned}$$

Comme à grande distance, on doit retrouver la limite Coulombienne correcte

$$\lim_{r\to\infty} V_{\rm ps}(r) = -e^2/r \quad ,$$

les facteurs c_1 et c_2 sont liés par la relation $c_1 + c_2 = 1$. Pour interpréter physiquement le pseudo-potentiel, nous considérons la pseudo-densité $\rho_{\rm ps}$ liée au potentiel par l'équation de Poisson $\Delta V_{\rm ps}(r) + 4\pi e^2 \rho_{\rm ps}(r) = 0$. On remarque alors que le

potentiel modèle (2.33) provient d'une pseudo-densité qui est la somme de deux Gaussiennes, l'une représentant la partie attractive du noyau atomique et l'autre la partie répulsive des électrons de coeur.

Le pseudo potentiel peut être caractérisé par une observable appelée ici *force* $\mathcal{F}$, définie par

$$\mathcal{F} = \int \left(V_{\rm ps}(r) + \frac{e^2}{r} \right) \mathrm{d}^3 r = 2e^2(c_1\sigma_1^2 + c_2\sigma_2^2) \quad . \tag{2.34}$$

Elle donne la différence entre le potentiel coulombien et le pseudo-potentiel. Plus cette différence est petite, plus le potentiel $V_{\rm ps}$ est "profond" et donc de manière générale plus liant. Ainsi, par exemple, elle a une forte influence sur l'énergie du pic plasmon de Mie ainsi que sur l'énergie de liaison (cf. CHAP. 4).

2.2.2 Dynamique ionique

A cause de leur masse relativement élevée, les ions peuvent être considérés comme des objets classiques. En effet, la longueur d'onde thermique de de Broglie $\lambda_B = h/\sqrt{2\pi M_{\rm ion} k_B T_i}$ qui leur est associée est généralement très petite devant la distance d qui sépare les ions. Ceci implique que les fonctions d'onde ioniques sont très localisées et ne se recouvrent pas et que les effets quantiques peuvent donc effectivement être négligés. Par exemple, dans le cas extrême d'un atome de sodium ayant une température ionique T_i très basse, de l'ordre de 30 K, $\lambda_B \simeq 0.2$ a$_0 \ll d \simeq 6$ a$_0$, justifiant l'approximation classique pour les ions.

L'évolution en temps des ions peut donc être décrite par une dynamique moléculaire Hamiltonienne classique. La force agissant sur un ion dérive de la somme de deux termes ; l'interaction Coulombienne avec les $N_i - 1$ autres ions et l'interaction ion-électrons via le pseudo-potentiel $V_{\rm ps}$. En toute rigueur, il faudrait aussi ajouter le potentiel $V_{\rm ext}$ provenant d'une source extérieure (laser, projectile). Cependant, dans les cas qui nous intéressent ici, la fréquence du laser ou la vitesse du projectile multichargé sont assez élevées pour pouvoir négliger leur impact sur la réponse ionique. Dans le cas d'un pseudo-potentiel local, la force ion-électron est simplement le gradient du pseudo-potentiel, moyenné sur l'ensemble de la densité électronique ρ. La force totale appliquée à l'ion à la position $\mathbf{R_i}$ est finalement donnée par

$$\mathbf{F}_{\rm ion}(\mathbf{R}_i) = \sum_{j=1, j\neq i}^{N_i} \frac{Z^2 e^2}{(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)^2} \frac{\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \nabla_{\mathbf{R}_i} \int \mathrm{d}^3 r \rho(\mathbf{r}) V_{ps}(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \quad . \tag{2.35}$$

L'équation de mouvement devient alors

$$\dot{\mathbf{P}}_i = \mathbf{F}_{\rm ion}(\mathbf{R}_i) \quad , \quad \dot{\mathbf{R}}_i = \mathbf{P}_i / M_{\rm ion} \quad . \tag{2.36}$$

Les ions sont propagés numériquement utilisant l'algorithme Leap-Frog [48]. Comme leur masse est très élevée, les ions n'ont besoin d'être propagés que tous les n pas de temps électroniques (un choix raisonnable est donné par $n = 40$ pour un pas de temps électronique fixé à 0.005 fs).

2.3 Les corrélations dynamiques

2.3.1 Motivations

L'impact des corrélations dynamiques dans les agrégats n'a jusqu'à présent été que très peu étudié, que se soit sur le plan théorique ou expérimental. Pourtant, de nombreuses expériences sur les agrégats métalliques semblent montrer que les corrélations dynamiques doivent jouer un rôle important dans les processus de relaxation. Ainsi des mesures de la durée de vie d'excitations collectives d'agrégats d'or, d'argent, de cuivre et de sodium, déposés sur des surfaces isolantes, ont donné des valeurs autour de 10 fs, voir moins [52]. Le même résultat a été observé pour les agrégats Na_{93}^{+} libres [20]. Ces faibles valeurs correspondent seulement à 5-7 oscillations, avant que le signal ne soit amorti. En absence de processus dissipatifs en dehors de l'amortissement de Landau, cette durée de vie très courte du plasmon est difficile à expliquer. Ceci indique que les phénomènes dissipatifs, autres que dus à la fragmentation de Landau, doivent jouer un rôle prépondérant dans la dynamique électronique des agrégats et ne peuvent pas être ignorés dans des systèmes fortement perturbés.

Cependant, l'équation Vlasov-LDA est comme sa pendante quantique TDLDA une équation de champ moyen pur. L'approximation LDA prend seulement en compte l'interaction avec un trou d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons uniforme à température nulle. Or, ici, nous considérons la dynamique non-linéaire d'un agrégat métallique fortement excité. Il est clair que les corrélations présentes dans un système hors équilibre sont très différentes des corrélations introduites par l'approximation ALDA (Adiabatic-LDA). En effet, dans l'équation TDLDA les corrélations sont supposées se former sur une échelle de temps beaucoup plus courte que le processus dynamique étudié (corrélations instantanées). L'équation TDLDA ignore donc toute une catégorie de corrélations et en particulier les corrélations dynamiques. Les auteurs [79, 80] ont montré que l'effet d'un potentiel d'échange-corrélation prenant en comptes des corrélations dynamiques au-delà de ALDA, est analogue à l'introduction de contraintes viscoélastiques dans la théorie classique de la dynamique des fluides et dans la théorie de l'élasticité [82]. Une conséquence importante de cette friction est de fournir un mécanisme d'amortissement pour

des excitations collectives de longue durée, qui ne sont pas efficacement transférées aux paires particule-trou, la seule forme d'amortissement permise par le formalisme ALDA. Cependant, le potentiel d'échange-corrélation de [80] implique un formalisme assez lourd et est numériquement très difficile à mettre en œuvre.

Une autre voie pour inclure des corrélations dynamiques est proposée dans le cadre des équations cinétiques. Nous allons voir que dans cette approche, les corrélations dynamiques apparaissent naturellement sous forme d'un noyau de collision Markovien électron-électron. Formellement, la représentation semi-classique de l'équation TDLDA est parfaitement adaptée à l'intégration des corrélations dynamiques sous forme d'un terme de type Boltzmann. Ce type d'équation a déjà été utilisé avec succès dans le domaine de la physique nucléaire [12, 14, 13], en particulier pour expliquer l'amortissement des oscillations monopolaires et quadrupolaires de noyaux nucléaires [83]. En effet, l'impact principal des collisions est d'introduire de la friction et d'accélérer la thermalisation. Or c'est précisément ce processus qu'on aimerait inclure dans la dynamique électronique des agrégats.

2.3.2 L'équation Vlasov-Ühling-Uhlenbeck

L'équation de Vlasov-LDA est, à l'instar de l'équation TDLDA, une équation de champ moyen pur. Elle non plus ne prend pas en compte les corrélations dynamiques, qui pourtant sont d'une grande importance pour un système dense hors équilibre. Suivant la discussion de la section précédente, on complète ainsi l'équation Vlasov-LDA par un noyau de collision à deux corps. Celui-ci est obtenu en résolvant les équations BBGKY quantiques à l'ordre 2 (voir Annexe B). En utilisant l'hypotèse du chaos moléculaire on peut montrer que la prise en compte des corrélations à 2-corps introduit un terme de collisions Markovien incluant le principe de Pauli, à savoir, le terme de collisions d'Ühling-Uhlenbeck. On obtient alors l'équation *Vlasov-Ühling-Uhlenbeck* (VUU-LDA) donnée par

$$\frac{\partial f_H}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\frac{\partial f_H}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial V_H^{LDA}}{\partial \mathbf{r}}\frac{\partial f_H}{\partial \mathbf{p}} = I_{\mathrm{UU}} \quad . \tag{2.37}$$

Dans le formalisme semi-classique, l'intégrale de collision I_{UU} s'écrit de manière explicite :

$$\begin{aligned} I_{\mathrm{UU}} &= \int \mathrm{d}\mathbf{p}_2\mathrm{d}\mathbf{p}_3\mathrm{d}\mathbf{p}_4\mathcal{W}\left[\underbrace{f_3f_4(1-f_1)(1-f_2)}_{\text{Gain}} - \underbrace{f_1f_2(1-f_3)(1-f_4)}_{\text{Perte}}\right] \\ \mathcal{W} &= \frac{d\sigma}{d\Omega}|\mathbf{v}_{12}|\delta(\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_3-\mathbf{p}_4)\delta(E_1+E_2-E_3-E_4) \end{aligned} \tag{2.38}$$

où $f_i = f(\mathbf{r_i}, \mathbf{p_i}, t)$ représente ici la fonction de distribution à 1-corps, donnant la probabilité de trouver une particule en $(\mathbf{r_i}, \mathbf{p_i})$. C'est une équation d'aspect proche de l'équation classique de Boltzmann, où $d\sigma/d\Omega$ est la section efficace différentielle dépendant à la fois de l'angle de diffusion θ et de la norme de la vitesse relative v_{12} de deux particules en collision, évaluée dans le repère de leur centre de masse. Le terme de collision (2.38) exprime le taux de variation de $f_1 = f(\mathbf{r_1}, \mathbf{p_1}, t)$ comme le résultat de deux processus :

- une *perte* due à des collisions de particules d'impulsions initiales $\mathbf{p_1}$ et $\mathbf{p_2}$ résultant dans des moments finals $\mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_1 + \mathbf{\Delta p}$ et $\mathbf{p}_4 = \mathbf{p}_2 - \mathbf{\Delta p}$,
- un *gain* dû aux collisions des particules ayant des états finals $\mathbf{p_1}$ et $\mathbf{p_2}$.

Le moment transféré $\mathbf{\Delta p}$ est déduit de $\mathbf{p_1}$ et $\mathbf{p_2}$ en prenant en compte la conservation de l'énergie et de l'impulsion totale ainsi que l'angle de diffusion θ. Dans l'évaluation pratique de l'intégrale de collision I_{UU}, l'angle θ est choisi stochastiquement proportionnel à la section efficace différentielle, qui est simplement la probabilité d'avoir un angle de diffusion entre θ et $\theta + \mathrm{d}\theta$

$$P(\theta + \mathrm{d}\theta, v_{rel}) = \frac{\mathrm{d}\sigma(\theta, v_{rel})}{\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\theta \Big/ \int_0^\pi \frac{\mathrm{d}\sigma(\theta, v_{rel})}{\mathrm{d}\Omega}\mathrm{d}\theta \quad . \tag{2.39}$$

Le nombre de collisions pour la partie *perte* est proportionnel à $f_1 f_2$ (exactement comme dans le cas classique) mais aussi à la probabilité $(1 - f_3)(1 - f_4)$ que les états finals de moments $\mathbf{p_3}$ et $\mathbf{p_4}$ soient vides. Ce terme supplémentaire de blocage de Pauli provient clairement du principe d'exclusion de Pauli ou de manière équivalente de l'antisymétrisation de la fonction de distribution de Wigner. Il joue ici un rôle crucial pour un système d'électrons car la fonction de distribution d'équilibre n'est plus une Maxwellienne, mais la fonction de distribution de Fermi-Dirac. Ceci implique que, *pour un système isolé, le terme de collision va toujours forcer le système vers un état d'équilibre Fermi-Dirac (thermalisation), quelque ait été son état initial.* Ceci est une propriété nécessaire que n'a pas l'équation de Vlasov-LDA (2.30), qui n'inclut pas de contrainte sur la nature de la fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$. Nous allons voir, qu'elle a aussi une implication bénéfique quant à la résolution numérique finie de l'équation VUU.

A température nulle, la fonction de distribution à un corps dans l'espace des phases prend partout des valeurs 0 ou 1. Les collisions sont alors toutes interdites par le terme de Pauli et le libre parcours moyen des électrons devient infini, au moins pour les collisions électron-électron. Dans ce cas particulier, I_{UU} s'annule et l'équation VUU se réduit à l'équation Vlasov-LDA. Sous l'effet d'une excitation ou quand la température électronique augmente, les niveaux au dessus de l'énergie de Fermi se peuplent, laissant des trous derrière eux. Cette ouverture de l'espace des phases $(0 < f < 1)$ active le noyau de collision I_{UU}.

2.3.3 Le problème du double comptage

L'équation VUU, bien que très utilisée dans la physique nucléaire [12] et physique des plasmas [54], n'est pas encore un outil standard pour décrire la dynamique électronique dans les agrégats métalliques. Ajouter des corrélations cinétiques, sous forme d'un noyau de collision, à une équation qui formellement contient déjà un terme sensé prendre en compte des corrélations, soulève un problème d'un éventuel double comptage. En effet, le terme de collision est déduit d'un diagramme de corrélation d'ordre deux et le même diagramme est aussi formellement contenu dans le potentiel effectif à travers le potentiel de corrélation LDA.

Cette question a beaucoup été étudiée dans d'autres domaines de la physique où des méthodes similaires sont utilisés. Les liquides ^{3}He, par exemple, sont des prototypes de systèmes denses, dans lesquelles les diagrammes en bulles jouent un rôle décisif, semblable au gaz d'électrons. Les résultats obtenus dans [71] montrent qu'il n'y aurait pas de double comptage, parce que le terme de collision (dans l'approximation Markovienne) accède à la partie imaginaire du diagramme de corrélation, pendant que le champ moyen utilise la partie réelle (et ceci seulement à fréquence nulle). En plus, ils ont montré que le potentiel d'interaction impliqué dans les collisions est un potentiel Coulombien écranté. Une discussion sur des problèmes analogues dans le cas des noyaux nucléaires donne essentiellement le même résultat. Ainsi, tant que l'intégrale de collision est traitée dans l'approximation Markovienne, le danger du double comptage est écarté.

2.3.4 Estimation de la section efficace

L'évaluation de l'intégrale de collision I_{UU} nécessite la connaissance de la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$. Celle-ci doit être calculée dans le cadre de la mécanique quantique. L'indiscernabilité des particules implique que la section efficace est constituée de 2 termes, correspondant aux collisions *directes* et d'*échanges*. Il en résulte que $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$ est symétrique par rapport à l'angle de diffusion $\pi/2$, c'est-à-dire $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\pi - \theta)$ (voir FIG. 2.3). La section efficace différentielle ainsi que le terme de blocage de Pauli distinguent I_{UU} d'un noyau de collision classique Markovien. Nous avons déjà signalé au paragraphe précédent que, pour éviter le problème du double comptage, la section efficace doit être déduite du potentiel d'interaction électron-électron écranté. La longueur d'écrantage peut être estimée de la manière suivante : D'abord nous résolvons les équations statiques de Kohn-Sham de manière auto-cohérente pour un gros agrégat sphérique neutre à température zéro (ici Na_{138}). Le potentiel V_{KS} résultant, sera comparé au potentiel V'_{KS} obtenu en ajoutant au

système une faible charge test au centre. La différence des deux $V_{sc} = V_{\mathrm{KS}} - V'_{\mathrm{KS}}$ donne le potentiel écranté, qui est très bien approché par un potentiel de Yukawa $e^2 \exp(-r/\lambda)/r$ avec $\lambda = 2.4a_0$ (voir FIG. 2.2). L'approximation de Born, même à

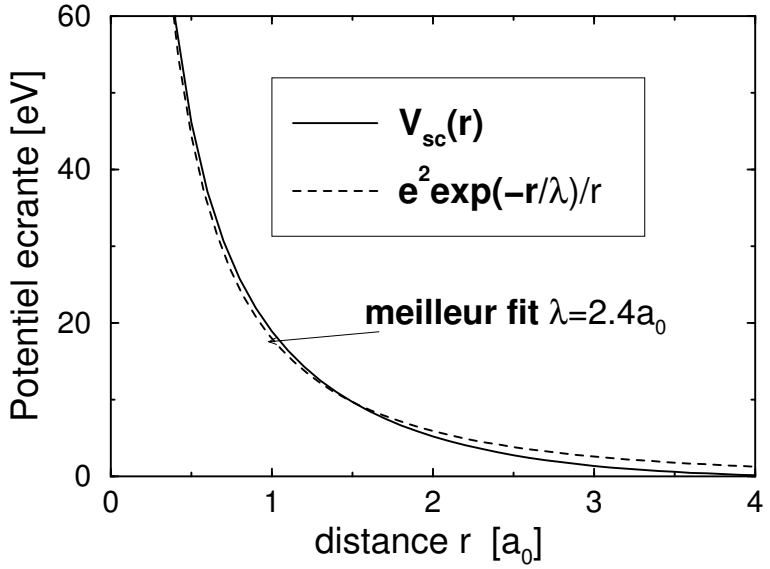


FIG. 2.2 – Paramétrisation du potentiel écranté dans un agrégat de sodium ($r_s = 4$) par un potentiel de Yukawa. Le meilleur accord est obtenu pour une distance d'écrantage de 2.4 a_0

l'ordre 2, ne peut pas être appliquée dans notre contexte, car le potentiel d'interaction est trop fort et l'énergie des électrons trop faible. En effet, pour que l'approximation de Born soit applicable, il faut que la condition suivante soit satisfaite

$$\frac{e^2}{\hbar v_{12}} \ll 1 \quad .$$

Dans le cas d'agrégats de sodium proches de l'état fondamental, la vitesse moyenne relative des électrons est de l'ordre de la vitesse de Fermi à savoir 20 a_0/fs. On obtient alors $e^2/\hbar v_{12} \simeq 2$. L'approximation de Born n'est donc pas justifiée à basse énergie. La section efficace différentielle doit alors être calculée numériquement par la méthode des déphasages [84] issue de la mécanique quantique. La FIG. 2.3 montre $d\sigma/d\Omega$ en fonction de l'angle de diffusion θ pour quelques vitesses relatives v_{12} pertinentes. Pour simplifier l'évaluation numérique de I_{UU}, on a souvent remplacé dans le passé $d\sigma/d\Omega$ par une section efficace différentielle isotrope et constante (indépendant de l'énergie de collision) $d\sigma/d\Omega \simeq \sigma_{tot}/4\pi$ [57]. L'angle de diffusion θ est donné par

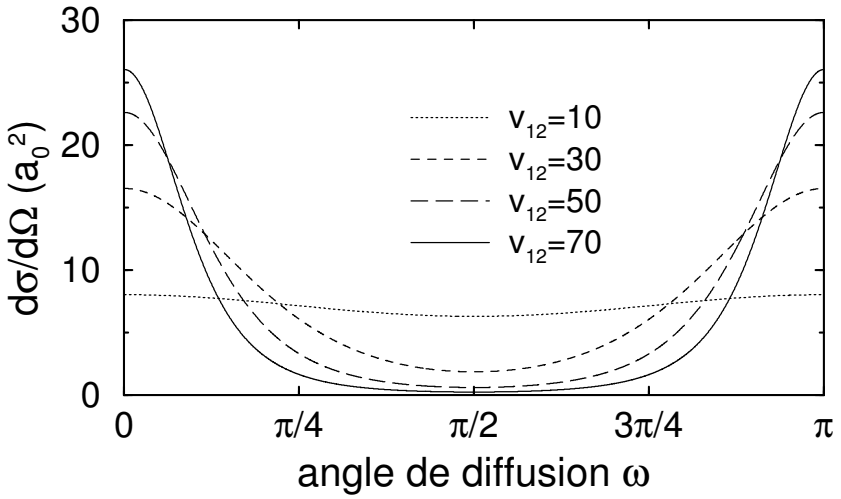


FIG. 2.3 – La section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ en fonction de l'angle de diffusion θ pour différentes valeurs de la vitesse relative v_{12} de deux électrons en collision. Le caractère fermionique des électrons rend la section efficace différentielle symétrique par rapport à $\pi/2$

un point pris au hasard sur une sphère de rayon égal à l'unité. Cependant, dans le cas d'un agrégat soumis à un champ laser intense, le système, qui est initialement dans son état fondamental, traverse un régime dynamique hors équilibre pour finalement atteindre des températures électroniques élevées. Le noyau de collision I_{UU} doit donc être capable de traiter aussi bien les états à basse qu'à haute température. Une analyse plus fine et plus détaillée de $d\sigma/d\Omega$ devient donc indispensable si on veut décrire correctement la dynamique électronique d'un agrégat soumis à une excitation intense sur un temps long ($t > 100$ fs).

Section efficace différentielle anisotrope

Regardons maintenant de plus près l'impact de l'énergie de collision sur la section efficace différentielle. Nous avons calculé numériquement $d\sigma/d\Omega$ en fonction de l'angle de diffusion θ et ceci pour une gamme de vitesses relatives v_{12} significatives. Les résultats sont représentés dans la FIG. 2.3. Nous remarquons clairement, que l'anisotropie de $d\sigma/d\Omega$ augmente fortement avec la vitesse v_{12}. Si à basse énergie ($v_{12} \simeq 10$ a$_0$/fs) $d\sigma/d\Omega$ peut être considérée comme isotrope par rapport à θ, justifiant l'approximation de la section efficace isotrope, cette dernière perd cependant vite sa validité quand la vitesse augmente. Ainsi, pour $v_{12} > 30$ a$_0$/fs, les valeurs

extrêmes de θ ($\theta \simeq 0$ ou $\theta \simeq \pi$) sont bien plus probables que des angles de diffusion proche de $\pi/2$. Cette propriété due à l'indiscernabilité des particules, explique pourquoi en mécanique quantique, les collisions très énergétiques ont une probabilité non-négligeable d'avoir un transfert de moment Δp maximal ($\Delta p \propto v_{12} \sin(\theta/2)$).

Or l'impact de l'énergie de collisions ne se limite pas seulement à une modification de la dépendance angulaire de $d\sigma/d\Omega$, mais influence surtout la section efficace totale définie par

$$\sigma_{tot}(v_{12}) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, v_{12}) \sin\theta \quad . \tag{2.40}$$

En effet, plus la vitesse relative des électrons est grande, plus la probabilité d'avoir un angle de diffusion proche de $\pi/2$ est faible. Il en suit que la section efficace totale diminue rapidement avec v_{12}. Dans le cadre supérieur de la FIG. 2.4 nous montrons la section efficace totale σ_{tot} pour quelques valeurs de v_{12} pertinentes. Elle montre

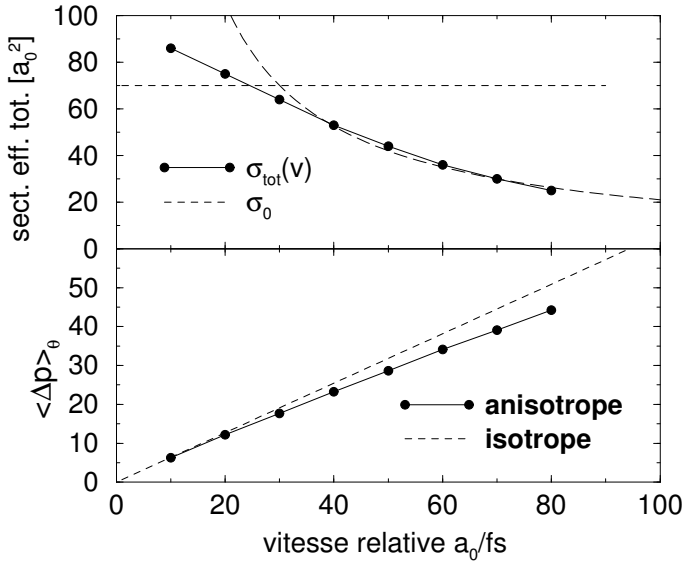


FIG. 2.4 – *Cadre supérieur* : Influence de la vitesse relative d'approche v_{12} sur la section efficace totale. Les valeurs ont été calculées par la méthode des déphasages. *Cadre inférieur :* Moment transféré moyenné sur l'angle de diffusion θ en fonction de la vitesse relative. La courbe en traits en pointillés correspond au cas d'une section efficace isotrope, la courbe en trait plein à la section efficace anisotrope dépendante de l'énergie (voir figure FIG. 2.3).

clairement que $\sigma_{tot}(v_{12})$ diminue comme $1/v_{12}$ pour la gamme de vitesse en question (30 à 80 a_0/fs).

Influence de $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, v_{12})$ sur la dynamique électronique

Pour un agrégat à température T la distribution de la vitesse relative $F(v_{12})$

$$\begin{aligned} F(v_{12}) &= \frac{1}{\rho^2}\iint \mathrm{d}^3v_1\mathrm{d}^3v_2\,\delta(v_{12}-|\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2|)\,f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2) \quad , \\ f(\mathbf{v}) &= 1/(1+\exp((\mu+m\mathbf{v}^2/2)/k_BT) \quad , \ \mu = \text{potentiel chimique} \end{aligned} \tag{2.41}$$

est modifiée et sa moyenne $\bar{v}_{12} = \int_0^\infty F(v_{12})v_{12}\,\mathrm{d}v_{12}$ augmente avec la température électronique T. Si maintenant, pour simplifier, on suppose que la densité ne dépend pas de la température électronique et qu'on fait abstraction du terme de blocage de Pauli, nous pouvons facilement estimer la fréquence de collision. Ceci permettra de comparer le cas où la section efficace dépend de la vitesse de collision $\sigma(v) \propto v^{-1}$ au cas où la section efficace est approximée par une section efficace constante $\sigma(v) = \sigma_0$

$$\nu_c = \rho\int_0^\infty v\,\sigma(v)F(v)\mathrm{d}v \propto \begin{cases} \text{cte} & \text{si} \quad \sigma(v) \propto v^{-1} \\ \bar{v}_{12} & \text{si} \quad \sigma(v) = \sigma_0 \end{cases} \quad . \tag{2.42}$$

Ainsi, dans le cas où la section efficace dépend de l'énergie de collision $\sigma(v) \propto v^{-1}$, la fréquence de collision est à peu près constante et ne dépend donc pas sensiblement de la température électronique. Au contraire, dans le cas où la section efficace totale est approximée par une section efficace constante $\sigma(v) = \sigma_0$, la fréquence de collision augmente comme $\bar{v}_{12}$, accélérant artificiellement la thermalisation électronique. Sur un temps suffisamment long, ce phénomène peut modifier sensiblement la dynamique électronique.

Enfin, notons que la dépendance angulaire de la section efficace (isotrope pour $\overline{\sigma}_{tot}/4\pi$ et anisotrope pour $d\sigma/d\Omega$) a peu d'influence sur la quantité du moment transféré $< \Delta p >_\theta$

$$< \Delta p >_\theta = \frac{mv_{12}}{\pi}\int \sin(\frac{\theta}{2})\mathcal{P}(\theta)\mathrm{d}\theta$$

avec $\mathcal{P}(\theta)$ (2.39)représentant la probabilité d'avoir un angle de diffusion entre θ et $\theta + d\theta$ (voir le cadre inférieur de la FIG. 2.4). Par contre, elle influence fortement le spectre angulaire de l'émission électronique, surtout quand la température électronique du système augmente. Dans ces conditions les collisions sont plus énergétiques et par conséquent leur angle de diffusion, qui dépend de la section efficace différentielle, devient fortement anisotrope. Or comme nous allons précisément nous intéresser à la distribution angulaire des électrons émis d'un agrégat préalablement chauffé par une source laser (section 5.2.3), un traitement correct de l'anisotropie de la section efficace prend toute son importance.

Pour illustrer le raffinement obtenu dans le traitement du noyau de collision, nous comparons deux calculs, l'un utilisant une section efficace différentielle anisotrope, dépendant à la fois de l'angle de diffusion et de la vitesse relative $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, v_{12})$ et l'autre une section efficace isotrope constante $\overline{\sigma}_{tot}/4\pi$. Pour donner un sens à cette comparaison, la valeur $\overline{\sigma}_{tot}$ est choisie de façon à donner, au moins pour le début de la dynamique (basses énergie), la même fréquence de collision que la section efficace différentielle. On pourrait bien sûr aussi calquer $\overline{\sigma}_{tot}/4\pi$ sur une autre gamme d'énergie plus élevée donnant une section efficace $\overline{\sigma}_{tot}/4\pi$ plus faible, mais alors la fréquence de collision initiale serait forcément fausse, ce qui pourrait modifier sensiblement la dynamique électronique.

Sur la FIG. 2.5 nous avons représenté de haut en bas la fréquence de collision, l'énergie thermique et l'émission électronique. Au fur et à mesure que l'énergie thermique augmente, les fréquences de collision des deux calculs diffèrent, entraînant avec elle une ionisation et un dépôt d'énergie différent. Sur une période plus longue, la différence ne fait que s'accroître, surtout avec des pulses lasers plus intenses, car l'évaporation thermique devient plus conséquente. Ceci montre clairement qu'un traitement de la section efficace en fonction de l'énergie de collision devient nécessaire dans le cas d'une dynamique électronique non-linéaire sur un temps long.

Remarques

Pour obtenir les sections efficaces différentielles, données par la FIG. 2.4, nous avons résolu, numériquement à l'ordre 2, l'équation de Schrödinger d'une onde plane diffusée par un potentiel Yukawa. On en déduit les déphasages introduits par le potentiel et donc la section efficace différentielle et totale [84]. Pour valider notre code numérique, nous nous sommes placés dans les conditions où le potentiel d'interaction peut être considéré comme une perturbation ($e^2 \ll \hbar v$), permettant ainsi d'appliquer l'approximation de Born. Nous avons ensuite comparé nos résultats numériques aux sections efficaces obtenues de manière analytique, utilisant l'approximation de Born à l'ordre 2. Nous avons vérifié que les résultats était en accord pour les deux cas extrêmes, à savoir : **i**) vitesse élevée $v \to \infty$; **ii**) charge faible ($e^2 \to 0$).

2.4 Les observables physiques

Dans le cadre de notre étude, les observables électroniques les plus pertinentes pour caractériser la réponse électronique à une excitation laser sont le moment dipolaire électronique, l'émission électronique, l'énergie absorbée par l'agrégat ainsi que le l'énergie thermique déposée dans les degrés de liberté des électrons liés. Pour

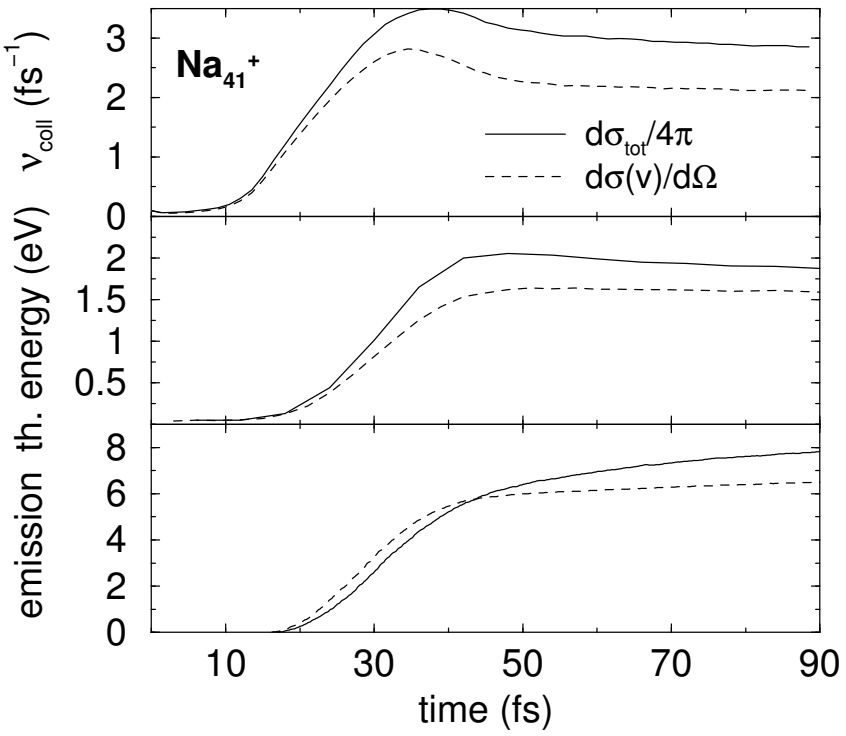


FIG. 2.5 – *En haut :* Fréquence de collision par électron lié ν_{coll} en fonction du temps pour un agrégat de sodium excité par un laser d'enveloppe temporelle gaussienne de largeur à mi hauteur de 15 fs, d'intensité maximal de $7 \cdot 10^{11}$ W/cm^2 et $\hbar\omega = 2.7$ eV. La ligne continue représente le calcul utilisant la section efficace isotrope constante $\overline{\sigma}_{tot}/4\pi$ et la ligne en tirets le calcul avec la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega(\theta, v_{12})$ dépendant à la fois de l'angle de diffusion et de la vitesse relative. *Au milieu :* L'énergie thermique par électron lié. Celle-ci est fortement liée à la fréquence de collision, d'où l'écart mesuré. *En bas :* Nombre d'électrons émis. L'évaporation thermique moins importante, dans le cas d'une section efficace dépendant de l'énergie, témoigne d'une énergie thermique plus faible, mais aussi d'un refroidissement moins efficace dû à une fréquence de collision plus petite.

affiner l'analyse de l'émission électronique nous regarderons aussi la distribution angulaire des électrons émis.

Le dipôle

Le moment dipolaire correspond simplement au premier moment de la densité, obtenu en intégrant la densité multipliée par une fonction poids $\mathbf{f}(\mathbf{r}) = \mathbf{r}$ sur l'espace entier.

$$\mathcal{D}(t) = \int_V \mathrm{d}^3 r \, \mathbf{r} \, \rho(\mathbf{r}, t) \quad . \tag{2.43}$$

Pour éviter que le calcul du moment dipolaire ne soit perturbé par des particules émises, dont le poids dans l'intégrale croît comme $\mathbf{r}$ avec la distance au centre de l'agrégat, on limite le domaine d'intégration au volume V correspondant à une sphère de rayon $2\,r_s + \bar{R}(t)$ centré sur l'agrégat, où $r_s = 4$ a$_0$ est le rayon de Wigner-Seitz du sodium et $\bar{R}(t)$ le rayon carré moyen (4.1) de l'agrégat. L'avantage de cette définition du rayon est que la sphère d'intégration suit maintenant l'expansion ionique de l'agrégat ce qui peut être important dans le cas où l'analyse se fait sur un temps plus long que la réponse ionique. La structure détaillée de la réponse optique peut être obtenue à partir de l'analyse spectrale du dipôle, comme par exemple, celle fournie par le spectre de puissance $\mathcal{P}(\omega)$, reliée à la section efficace d'absorption. Le spectre de puissance peut être déduit de la transformée de Fourier en temps du dipôle électronique $\mathcal{D}(t)$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_j(\omega) &= |\, \bar{D}_j(\omega)|^2 \\ \bar{D}_j(\omega) &= \int D_j(t)\, e^{i\omega t} \mathrm{d}t \end{aligned} \tag{2.44}$$

où $D_j(t)$ correspond à une des trois composantes du moment dipolaire. Le spectre de puissance est un outil performant et robuste, particulièrement bien adapté dans le domaine non-linéaire [75], permettant une comparaison entre la réponse électronique de différents modèles.

L'ionisation

Le nombre d'électrons émis en fonction du temps est donné par

$$N_{esc}(t) = N(t=0) - \int_V \mathrm{d}^3 r \, \rho(\mathbf{r}, t) \quad . \tag{2.45}$$

Dans le cas de l'émission, le volume de la sphère d'intégration a peu d'influence sur le résultat, à condition d'être suffisamment grand. Nous choisissons ici un rayon de la sphère égal à $3\,r_s + \bar{R}(t)$ où $\bar{R}(t)$ correspond au rayon carré moyen de l'agrégat au temps t.

La distribution angulaire

On peut pousser l'analyse de l'émission plus loin et regarder la distribution angulaire des électrons émis. Pour accéder à la distribution angulaire nous calculons pour chaque particule émise l'angle θ que fait l'impulsion $\mathbf{p}$ de la particule libérée avec un axe de référence $\vec{z}$, que nous choisissons parallèle à la direction de polarisation du laser. Ceci nous donne le nombre de particules émises $N(\theta)\mathrm{d}\theta$ dans un angle solide compris entre θ et $\theta + \mathrm{d}\theta$. On en déduit la probabilité d'émission par angle solide en fonction de θ, à savoir

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega}(\theta) = \frac{A}{2\pi \sin\theta}\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}\theta} \tag{2.46}$$

où $A = N_{\mathrm{esc}}(t \to \infty)$ représente le nombre total de particules émises.

Un autre outil très puissant et plus compact pour caractériser la forme du nuage des électrons émis est fourni par la méthode "Q-plot". Cet outil est fréquemment utilisé en physique nucléaire pour décrire le nuage des particules éjectées lors d'une collision d'ions lourds par exemple. La méthode est basée sur la caractérisation de la distribution des moments des particules émises. On construit le tenseur des impulsions

$$M_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{N_{esc}} \gamma\, p_i^\alpha p_j^\alpha \quad , \quad i = \{1,2,3\} \quad , \tag{2.47}$$

où M_{ij} sont les composantes du tenseur et γ un poids, caractérisant le tenseur des impulsions si $\gamma = 1/|p^\alpha|$ et le tenseur d'énergie si $\gamma = 1/(2m)$. Enfin, la sommation se fait sur toutes les particules émises

Les trois valeurs propres de la matrice (M_{ij}) donnent les axes principaux de la distribution. On les ordonne selon un ordre croissant $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$ et leur somme est normalisée à 1 ($\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 1$). On peut alors définir plusieurs quantités caractérisant la distribution vectorielle :

1. la sphéricité

$$S = \frac{3}{2}(1 - \lambda_3) \tag{2.48}$$

2. la coplanarité

$$C = \frac{\sqrt{3}}{2}(\lambda_2 - \lambda_1) \quad . \tag{2.49}$$

La coplanarité C définit l'aplatissement de la distribution. Elle prend des valeurs entre 0 et C_{max} où $C_{max} = \frac{\sqrt{3}}{2}(1-\lambda_3)$ ne dépend que de l'axe principal λ_3. Dans tout les cas, $C \simeq 0$ indique que les axes λ_1 et λ_2 sont équivalents et que la distribution

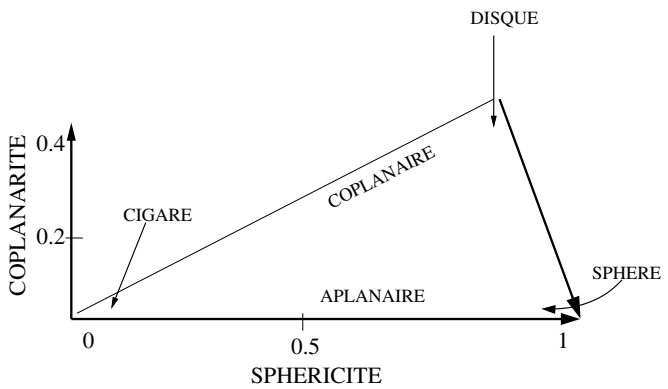


FIG. 2.6 – Diagramme "Q-plot" permettant de caractériser une distribution vectorielle à l'aide de deux variables à savoir la coplanarité et la sphéricité.

possède donc au moins une symétrie cylindrique. Par contre, pour $C \simeq C_{max}$ la distribution se situe dans un plan. D'un autre côté, la sphéricité prend des valeurs entre 0 et 1. Si $S \simeq 1$ alors les trois axes λ_1, λ_2, λ_3 sont tous équivalents et la distribution est alors sphérique (isotrope). Pour $S \simeq 0.75$ la distribution varie selon la valeur de C entre un ellipsoïde légèrement allongé ($C = 0$) et le disque ($C = C_{max}$). Finalement si $S \simeq 0$ alors la distribution possède un axe principal prononcé et la distribution est un ellipsoïde très allongé (cigare, dans le cas où $C = 0$).

L'énergie absorbée

L'énergie absorbé par un agrégat lors de l'interaction avec le laser est donnée classiquement par

$$E_{\text{abs}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \underbrace{\iiint -d^3r \mathbf{j}(\mathbf{r},t)\nabla V(t)}_{\text{puissance absorbée}} \quad . \tag{2.50}$$

où $\mathbf{j}$ représente le courant de polarisation et V le potentiel du champ extérieur. Comme $\nabla.(V\mathbf{j}) = V\nabla.\mathbf{j} + \mathbf{j}.\nabla V$, on obtient en intégrant par partie sur le temps et en utilisant l'équation de la conservation de la charge

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla\mathbf{j} = 0 \quad , \tag{2.51}$$

l'expression suivante

$$E_{\text{abs}} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \iiint d^3r\rho(\mathbf{r},t)\frac{dV(t)}{dt} + \int dt \underbrace{\oint V\mathbf{j}\mathbf{ds}}_{0} \quad . \tag{2.52}$$

L'intégrale sur la surface fermée s'annule car $\mathbf{j}$ est supposé décroître plus vite que r^{-2} pour r grand. Enfin, en introduisant dans l'équation (2.52) l'approximation dipolaire du potentiel du champ laser, $V(\mathbf{r},t) \cong -\mathbf{r}\,\mathbf{E}(\mathbf{t})$, l'énergie absorbée s'écrit

$$E_{\text{abs}} = -\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}(t)\frac{d\mathbf{E}(t)}{dt}dt \quad , \tag{2.53}$$

où $\mathcal{D}(t)$ représente le moment dipolaire défini par (2.43). Ainsi, l'énergie absorbée est directement lié au mouvement dipolaire, une observable facilement accessible dans notre modèle.

L'énergie intrinsèque

Enfin, le transfert d'énergie depuis les oscillations dipolaires collectives vers les degrés de liberté intrinsèques des électrons peut être décrit en terme d'énergie intrinsèque définie par :

$$E_{th}(t) = \int_V \mathrm{d}^3r\mathrm{d}^3p\frac{\mathbf{p}^2}{2m}f(\mathbf{r},\mathbf{p},t) - \int_V \mathrm{d}^3r\frac{\mathbf{j}(\mathbf{r},\mathbf{t})^2}{2\rho(\mathbf{r})} - (3\pi^2)^{2/3}\frac{3\hbar^2}{10m}\int_V \mathrm{d}^3r\rho^{5/3}(\mathbf{r},t) \tag{2.54}$$

Le premier terme représente l'énergie cinétique totale, le deuxième terme l'énergie cinétique collective évaluée à partir du courant $\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = \int_V \mathrm{d}\mathbf{p}\frac{\mathbf{p}}{m}f(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ (énergie cinétique du centre de masse). Le dernier terme représente l'énergie cinétique Thomas-Fermi engendrée par la pression de Pauli. Il correspond à l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons dégéneré dans l'état fondamental. L'énergie thermique donne l'énergie déposée dans le nuage électronique pendant un processus d'excitation. Lorsque le nuage électronique est à l'équilibre thermique, E_{th} peut être liée à la température électronique T, qui dans le cas $T \ll T_F$ est donnée par la relation suivante

$$\frac{E_{th}}{N} \simeq \frac{\pi^2}{4}\left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \quad . \tag{2.55}$$

L'entropie comme observable auxiliaire

L'analyse statistique dans l'espace des phases de la fonction de distribution électronique $f(\mathbf{r},\mathbf{p})$ est extrêmement lourde (fonction à 6 dimensions) et doit sou-

vent être remplacée par une analyse en fonction de l'énergie seule. Ainsi, des propriétés statistiques cruciales de la distribution électronique peuvent être caractérisées par les nombres d'occupation à une particule $\eta(\epsilon)$ où ϵ est l'énergie à une particule

$$\begin{aligned}
\eta(\epsilon) &= \frac{N(\epsilon)}{g(\epsilon)} \qquad \text{avec} \\
N(\epsilon) &= \int f(\mathbf{r},\mathbf{p})\, \delta\left(\epsilon - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V(\mathbf{r})\right) \mathrm{d}^3r\, \mathrm{d}^3p \quad , \\
g(\epsilon) &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int \delta\left(\epsilon - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V(\mathbf{r})\right) \mathrm{d}^3r\, \mathrm{d}^3p \\
&= \frac{2m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \int \sqrt{\epsilon - V(\mathbf{r})}\mathrm{d}^3r \quad .
\end{aligned} \tag{2.56}$$

Ici $g(\epsilon)$ représente la densité d'état semi-classique et $N(\epsilon)$ le nombre de particules ayant une énergie entre ϵ et $\epsilon+\mathrm{d}\epsilon$. En pratique, $N(\epsilon)$ (et donc $\eta(\epsilon)$) est échantillonné par couche de 0.15 eV, ce qui permet une définition assez détaillée de la distribution $\eta(\epsilon)$.

A l'équilibre, la distribution des nombres d'occupation devrait approcher la distribution de Fermi-Dirac pour une température donnée

$$\eta_F(\epsilon) = \frac{1}{1+\exp(\beta(\epsilon-\mu))} \quad , \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad . \tag{2.57}$$

Cette propriété constitue entre autre un moyen facile pour vérifier la stabilité numérique de l'équation VUU. Un bon indicateur global de la distribution de $\eta(\epsilon)$ est fourni par l'entropie classique à une particule

$$\mathcal{S} = -\int \mathrm{d}\epsilon g(\epsilon)\eta(\epsilon)\log(\eta(\epsilon)) \quad . \tag{2.58}$$

Pour savoir si $\mathcal{S}$ est de nature fermionique ou classique (type Boltzmann), nous comparons $\mathcal{S}$ à l'entropie $\mathcal{S}_F$ donnée par une distribution fermionique équivalente (donnant la même énergie et le même nombre délectron) ainsi qu'à la distribution de Boltzmann $\mathcal{S}_B$ équivalente [58, 59]. Le rapport

$$\alpha(t) = \frac{\mathcal{S}(t) - \mathcal{S}_F(t)}{\mathcal{S}_B(t) - \mathcal{S}_F(t)} \tag{2.59}$$

permet alors de caractériser la distribution $\mathcal{S}$. Pour α proche de 0, la statistique de la distribution est fermionique, pour α proche de 1, elle est de type Boltzmann.

Chapitre 3

Résolution de l'équation VUU-LDA

Sommaire

3.1 Résolution de l'équation Vlasov-LDA 45
3.1.1 La méthode des particules test 45
3.1.2 La représentation de Husimi et le libre choix de σ_r 47
3.1.3 L'état initial de la fonction de distribution 48
3.2 Résolution numérique du noyau de collisions d'Ühling-Uhlenbeck 49
3.2.1 La méthode des ensembles hybrides 50
3.2.2 Quelques illustrations 51
3.2.3 Le choix optimal de HE 55
3.3 VUU et stabilité numérique 58
3.3.1 Source de la dissipation artificielle 58
3.3.2 Effet du terme de blocage de Pauli sur la dissipation fermionique 59
3.4 Remarques et conclusions 62

3.1 Résolution de l'équation Vlasov-LDA

3.1.1 La méthode des particules test

La propagation de la fonction de distribution dans l'espace des phases sur une grille à six dimensions est hors de portée des ordinateurs actuels. C'est pourquoi, en absence de toute symétrie, la résolution numérique de l'équation

Vlasov ou VUU nécessite la méthode dite des particules test [55]. La fonction de distribution $f(\mathbf{r},\mathbf{p},t)$ de N_e électrons est alors représentée par une nuée de N_{pp} pseudo-particules gaussiennes de centres $\{\mathbf{r}_i(t),\mathbf{p}_i(t)\}$, $i=1,\ldots,N_{pp}$

$$f_g(\mathbf{r},\mathbf{p},t)=\sum_{i=1}^{N_{pp}}\frac{N_e}{N_{pp}}g_r\Big(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t)\Big)g_p\Big(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i(t)\Big) \quad , \tag{3.1}$$

où g_r et g_p sont des fonctions gaussiennes normalisées

$$g_r(\mathbf{r})=(2\pi\sigma_r^2)^{-3/2}\exp\left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2\sigma_r^2}\right) \quad , \quad g_p(\mathbf{p})=(2\pi\sigma_p^2)^{-3/2}\exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2\sigma_p^2}\right) \quad .$$

Pour trouver l'équation d'évolution des pseudo-particules, nous remplaçons la fonction de distribution f dans l'équation (2.30) par f_g, ce qui donne

$$\begin{aligned}&\forall\mathbf{r},\forall\mathbf{p},\forall t,\\ &\sum_{i=1}^{N_{pp}}\Bigg[\Big[(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t))\Big(-\dot{\mathbf{r}}_i(t)+\frac{\mathbf{p}}{\mathrm{m}}\Big)\Big]\,g_r(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t))g_p(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i(t))\frac{1}{\sigma_r^2}\\ &+\Big[(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i(t))\Big(-\dot{\mathbf{p}}_i(t)-\vec{\nabla}_r V^{LDA}(\mathbf{r})\Big)\Big]\,g_r(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i(t))g_p(\mathbf{p}-\mathbf{p}_i(t))\frac{1}{\sigma_p^2}\Bigg]=0 \quad .\end{aligned} \tag{3.2}$$

En intégrant (3.2) respectivement sur les impulsions $\mathbf{p}$ et les positions $\mathbf{r}$ nous obtenons les relations non-triviales suivantes

$$\forall i\begin{cases}\dot{\mathbf{r}}_i(t)=\mathbf{p}_i/\mathrm{m}\\ \dot{\mathbf{p}}_i(t)=-\vec{\nabla}_{r_i}\int V^{LDA}(\mathbf{r})g_r(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)\mathrm{d}^3r=-\vec{\nabla}_{r_i}V_g^{LDA}(\mathbf{r}_i) \quad .\end{cases} \tag{3.3}$$

L'évolution en temps de la fonction de distribution f est alors remplacée par $6\,N_{pp}$ équations de mouvement hamiltoniennes pour les pseudo-particules. Ces particules test évoluent dans un potentiel effectif convolué $V_g^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r})$ dont l'écriture explicite est donnée par

$$V_g(\mathbf{r})=\frac{\mathrm{e}^2}{r}\star\rho(\mathbf{r})\star g_r(\mathbf{r})+V_{\mathrm{xc}}(\rho(\mathbf{r}))\star g_r(\mathbf{r})+V_{\mathrm{ion}}(\mathbf{r})\star g_r(\mathbf{r})+V_{\mathrm{ext}}(\mathbf{r})\star g_r(\mathbf{r}) \tag{3.4}$$

où l'opérateur $\star$ représente la convolution dans l'espace des coordonnées et $\rho(\mathbf{r})$ la densité obtenue simplement par

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r})&=\int f_g(\mathbf{r},\mathbf{p})\mathrm{d}p^3\\ &=\frac{N_e}{N_{pp}}\sum_{i=1}^{N_{pp}}g_r(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i) \quad .\end{aligned} \tag{3.5}$$

Finalement, la propagation des pseudo-particules dans le temps est assurée par un algorithme Verlet standard d'ordre deux (Leap-Frog) [48] avec un pas de temps de 0.005 fs.

3.1.2 La représentation de Husimi et le libre choix de σ_r

L'équation résolue par la fonction de distribution f_g ne correspond pas exactement à l'équation de Vlasov. En effet, soit

$$f_\delta(\mathbf{r},\mathbf{p},t) = \frac{N_e}{N_{pp}} \sum_{i=1}^{N_{pp}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r_i}(t))\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p_i}(t)) \tag{3.6}$$

une fonction de distribution auxiliaire définie comme la distribution des points de coordonnées $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ dans l'espace des phases. L'évolution en temps de ces points $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ suit alors une équation de type Vlasov †

$$\frac{\partial f_\delta}{\partial t} + \frac{p}{m}\frac{\partial f_\delta}{\partial p} - \frac{\partial V_g}{\partial r}\frac{\partial f_\delta}{\partial p} = 0 \quad . \tag{3.7}$$

Or nous sommes intéressés par la dynamique de f_g et non pas de f_δ. Si nous convoluons l'équation (3.7) par les gaussiennes $g_r(\mathbf{r})g_p(\mathbf{p})$ dans l'espace des phases, nous obtenons l'équation satisfaite par f_g à savoir

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_\delta}{\partial t}\right) \star g_r \star g_p &= \{h_g, f_\delta\} \star g_r \star g_p \quad , \quad h_g = \frac{\mathbf{p}^2}{2\mathrm{m}} + V_g(\mathbf{r}) \\ \frac{\partial f_g}{\partial t} &= \frac{2}{\hbar} h_g \star g_r \left(\frac{\hbar}{2}(\vec{\partial}_r\vec{\partial}_p - \vec{\partial}_p\vec{\partial}_r)\right) \exp\left(\sigma_r^2\vec{\partial}_r\vec{\partial}_r + \sigma_p^2\vec{\partial}_p\vec{\partial}_p\right) f_g \quad . \end{aligned} \tag{3.8}$$

Notons que, si nous identifions f_g à f_H, $h_g \star g_r$ à h_H et $(\sigma_r\sigma_p)$ à $(\Delta_r\Delta_p)$ avec $\sigma_r\sigma_p = \hbar/2$, l'équation (3.8) s'identifie avec la transforméed'Husimi de l'équation TDLDA (2.26) jusquà l'ordre 2. Comme le potentiel V_g^{LDA} ne dépend pas de l'impulsion, la représentation d'Husimi nous permet de choisir σ_r librement.

La valeur de la largeur de la Gaussienne σ_r pourra donc être choisie de façon à reproduire le plus fidèlement possible les observables électroniques pertinentes. En particulier, nous allons voir qu'elle jouera un rôle important dans la réponse plasmon.

† En effet, l'équation de Vlasov est définie pour une fonction de distribution *continue*.

Remarque

Notons ici que l'identification de $h_g \star g_r$ à h_H pose un problème. Elle est justifiée si on peut identifier le potentiel pseudo-particulaire V_g (3.4) à la transformée de Wigner du potentiel du système quantique V_W (2.31). Or, en comparant les deux, on remarque que le potentiel pseudo-particulaire V_g comporte une convolution par une gaussienne g_r en plus que le potentiel V_W. Ainsi, la méthode des pseudo-particules ajoute une convolution supplémentaire au champ moyen, non présente dans le formalisme de Husimi. Cette différence est une source de dissipation que l'on appelle dissipation à un corps [46]. Cependant, l'erreur introduite par la convolution supplémentaire s'amenuise lorsque la longeur caractéristique l de la variation du potentiel V_W est grande devant la largeur de la gaussienne σ_r, $\sigma_r \ll l$, l'effet de la convolution supplémentaire étant alors faible. Cette condition peut être satisfaite plus facilement dans le cas de gros agrégats. Ainsi, pour un σ_r donné, plus la taille de l'agrégat augmente, plus la dynamique pseudo-particulaire s'approche de la dynamique donnée par l'équation de Husimi (3.8) à l'ordre 2.

3.1.3 L'état initial de la fonction de distribution

Par construction, toute fonction pouvant se mettre sous la forme $f(\mathbf{r},\mathbf{p}) = f(H(\mathbf{r},\mathbf{p}))$, où $H(\mathbf{r},\mathbf{p})$ est l'hamiltonien à une particule, est solution stationnaire de l'équation de Vlasov ($\{f,H\}$=0). Les corrélations de Pauli, importantes dans tout système fermionique dense, peuvent être introduites en utilisant comme fonction f une distribution de Fermi-Dirac

$$f(H(\mathbf{r},\mathbf{p})) = \frac{1}{1+\exp(\beta(H(\mathbf{r},\mathbf{p})-\epsilon_F))} \quad ,$$

où ϵ_F est l'énergie de Fermi et $\beta = 1/k_BT$ l'inverse de la température. Ainsi, l'état initial d'un système fermionique à température nulle est donné par la fonction de distribution de Thomas-Fermi

$$f(\mathbf{r},\mathbf{p},t=0) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\Theta(\epsilon_F - H(\mathbf{r},\mathbf{p})) \tag{3.9}$$

où $\Theta(x)$ est la fonction de Heaviside. La construction de la distribution initiale pour les pseudo-particules de centre $(\mathbf{r}_i,\mathbf{p}_i)$ est ainsi donnée par

$$f_\delta(\mathbf{r},\mathbf{p},t{=}0) = \frac{N_e}{N_{pp}}\sum_{i=1}^{N_{pp}}\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r_i}(t))\delta(\mathbf{p}-\mathbf{p_i}(t))\frac{2}{(2\pi\hbar)^3}\Theta\left(\epsilon_F - \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} - V_g^{\mathrm{LDA}}(\mathbf{r}_i)\right)$$

$$f_g(\mathbf{r},\mathbf{p},t{=}0) = f_\delta(\mathbf{r},\mathbf{p},t=0)\star g_r(\mathbf{r})\star g_p(\mathbf{p}) \quad .$$

Notons que la construction de la distribution f_g initiale nécessite le potentiel convolué V_g^{LDA} (3.4). Or, le potentiel initial dépend lui-même de la densité ρ, donnée par les relations

$$\begin{aligned}
\rho_\delta(\mathbf{r}) &= \int \mathrm{d}p^3 \int \mathrm{d}p'^3 g_p(\mathbf{p}-\mathbf{p}') f_\delta(\mathbf{r},\mathbf{p}') \\
&= \frac{\sqrt{2m^3}}{(3\pi^2\hbar^3} \left(\epsilon_F - V_g^{\mathrm{LDA}}(\rho(\mathbf{r}))\right)^{3/2} \quad \text{et} \qquad (3.10)\\
\rho(\mathbf{r}) &= \rho_\delta(\mathbf{r}) \star g_r(\mathbf{r}) \quad . \qquad (3.11)
\end{aligned}$$

Pour obtenir le potentiel V_g^{LDA}, les équations (3.11 et 3.10) doivent donc être résolues de manière auto-cohérente. On se donne ainsi un potentiel V_g^{LDA} d'essai et on itère selon le schéma suivant,

$$\begin{array}{ccccc}
\rightarrow & V_g^{\mathrm{LDA}} & \longrightarrow & \rho_\delta \\
 & \uparrow & & \downarrow \\
 & V^{\mathrm{LDA}} & \longleftarrow & \rho
\end{array}$$

jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Le potentiel V_g^{LDA} résultant sera utilisé pour échantillonner l'espace des phases avec les pseudo-particules ($\rightarrow f_\delta$).

3.2 Résolution numérique du noyau de collisions d'Ühling-Uhlenbeck

Analyse de l'espace des phases

Un algorithme économique et robuste pour évaluer l'intégrale de collision I_{UU} a déjà été élaboré en physique nucléaire [12]. Dans cette méthode, la représentation des particules test simplifie la fastidieuse intégration sur l'espace des phases à deux particules, en la remplaçant par une boucle sur les paires de pseudo-particules. De plus, l'analyse de l'espace des phases en fonction de $f(\mathbf{r},\mathbf{p})$ est remplacée par une analyse de l'espace des phases en fonction du nombre d'occupation à une particule $\eta(\epsilon)$ (2.56), en réduisant ainsi une analyse à six dimensions à une analyse à une dimension. Le terme de blocage de Pauli dans (2.38) est ainsi remplacé par

$$\Big(1-f(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1)\Big)\Big(1-f(\mathbf{r}_2,\mathbf{p}_2)\Big) \longrightarrow \Big(1-\eta(\epsilon_1)\Big)\Big(1-\eta(\epsilon_1)\Big) \quad \epsilon_i = H(\mathbf{r}_i,(\mathbf{p}_i-\bar{\mathbf{p}})) \qquad (3.12)$$

ce qui apporte une énorme simplification pour l'évaluation de I_{UU}. L'énergie ϵ_i des particules est évaluée dans le référentiel d'impulsion totale $\bar{\mathbf{p}} = \sum_{j=1}^{N_{pp}} \mathbf{p}_j$

La section efficace

La section efficace effective σ_{tot} doit être adaptée à la densité pseudo-particulaire, donnée par les N_{pp} pseudo-particules représentant les N_e électrons physiques. Si nous définissons la densité pseudo-particulaire par $\rho_{pp} = \frac{N_{pp}}{N_e}\rho$, nous récupérons le taux de collisions correct à condition de changer la section efficace σ_{tot} par la section efficace pour les pseudo-particules de façon à reproduire le libre parcours moyen physique correct

$$\lambda = \frac{1}{\rho\sigma_{\rm tot}} = \frac{1}{\rho_{pp}(\sigma_{\rm tot}N_e/N_{pp})} \quad . \tag{3.13}$$

La section efficace pour les particules test devient alors simplement

$$\sigma_{pp} = \frac{N_e}{N_{pp}}\sigma_{\rm tot} \quad . \tag{3.14}$$

Le rayon du disque effectif (en supposant une section efficace géométrique) diminue donc comme $\sqrt{N_e/N_{pp}}$. Ce schéma est souvent appelé *full ensemble method* (FE) [56]. Dans ce schéma, l'évaluation du noyau de collision fait appel à une boucle sur $N_{pp}(N_{pp}-1)/2$ paires de particules. On voit facilement, que la croissance quadratique en fonction de N_{pp} limite fortement son utilisation à un nombre de pseudo-particules relativement petit.

3.2.1 La méthode des ensembles hybrides

Un algorithme beaucoup plus économique pour évaluer $I_{\rm UU}$ est fourni par la *méthode des ensembles parallèles* (PE) [56]. Les pseudo-particules sont alors divisées aléatoirement en $N_s = N_{pp}/N_e$ sous-ensembles, chaque sous-ensemble contenant exactement N_e particules test, représentant les N_e électrons physiques. Chaque sous-ensemble a le même poids statistique $1/N_s$ et est propagé au niveau du noyau de collisions indépendamment des autres. L'intégrale de collision comprend maintenant une boucle sur $N_sN_e(N_e-1)/2$ paires, réduisant le nombre de paires (comparé à la méthode FE) par un facteur N_s. Ainsi, dans le cas d'un agrégat de sodium Na_9^+, utilisant $N_{pp} = 40000$ pseudo-particules, le temps nécessaire à l'évaluation de l'intégrale de collisions est divisé par 5000! Cependant, la section efficace totale, utilisée dans le schéma PE est égale à la section efficace totale physique σ_{tot}, qui est de l'ordre de 100 a_0^2. Le paramètre d'impact maximal qui lui est associé est alors $d_{\rm PE} = \sqrt{\sigma_{tot}/\pi} \simeq 5.7$ a_0. Ainsi des particules dont la distance minimale d'approche est inférieure à 5.7 a_0 subissent une collision. Il en résulte que la *localité* du processus de collision est malheureusement perdue, tandis que pour la méthode FE (en supposant $N_s = 5000$) $d_{\rm FE} = d_{\rm PE}\sqrt{N_e/N_{pp}} \simeq 0.09$ a_0 et le noyau de collision

est parfaitement local. L'absence d'un processus de collisions local importerait peu dans un gaz d'électrons uniforme infini. Mais dans un petit agrégat, d_{PE} peut être du même ordre de grandeur que la taille du système.

Le problème de l'effet de bord pour des systèmes finis a déjà été souligné dans [56], où on a montré que la difficulté peu être évitée si d_{PE} reste petit devant la longueur caractéristique du système. Si cette condition est tout juste acceptable dans des systèmes nucléaires, dans le cas des agrégats de taille moyenne (rayon typique de l'ordre de 5-20 a_0), les effets de bord ne peuvent pas être négligés.

Comme compromis entre les méthodes FE et PE nous proposons *la méthode des ensembles hybrides* (HE). Celle-ci divise les N_{pp} pseudo-particules équitablement en un nombre entier arbitraire N_s de sous-ensembles avec $1 < N_s < N_{pp}/N_e$. Chaque sous-ensemble contient alors N_{pp}/N_s particules représentant les N_e électrons du système. La densité pseudo-particulaire devient maintenant $\rho\, N_{pp}/(N_e N_s)$ et la condition (3.13), assurant que la valeur du libre parcours moyen physique est bien reproduite, fixe le paramètre d'impact maximal HE à

$$d_{\mathrm{HE}} = d_{\mathrm{PE}} \sqrt{\frac{N_e N_s}{N_{pp}}} \quad . \tag{3.15}$$

Pour $N_s = 1$ nous retrouvons la coûteuse méthode FE et la "*localité*" du processus de collision, tandis que pour des grandes valeurs entières N_s, l'algorithme devient plus rapide mais perd dans une certaine mesure sa *localité*. Avec HE, nous espérons trouver un bon compromis, capable d'être à la fois économique et de donner des résultats précis.

3.2.2 Quelques illustrations

Avant de proposer un moyen simple permettant de choisir N_s de façon optimale, nous allons montrer sur deux exemples, l'effet de la non-localité du processus de collisions sur les observables physiques.

Pour commencer, considérons l'agrégat Na_9^+ excité par une accélération instantanée du centre de masse du nuage électronique. Cette excitation simule une collision périphérique avec un ion énergétique multichargé. Ici, l'accélération apporte une énergie d'excitation de 6 eV, ce qui est suffisant pour activer le noyau de collisions tandis que l'émission électronique reste faible. L'observable pertinente pour ce cas est alors la fréquence de collisions en l'absence du terme de blocage de Pauli car celle-ci ne dépend pas de l'occupation actuelle de l'espace des phases et donc non plus du processus d'excitation.

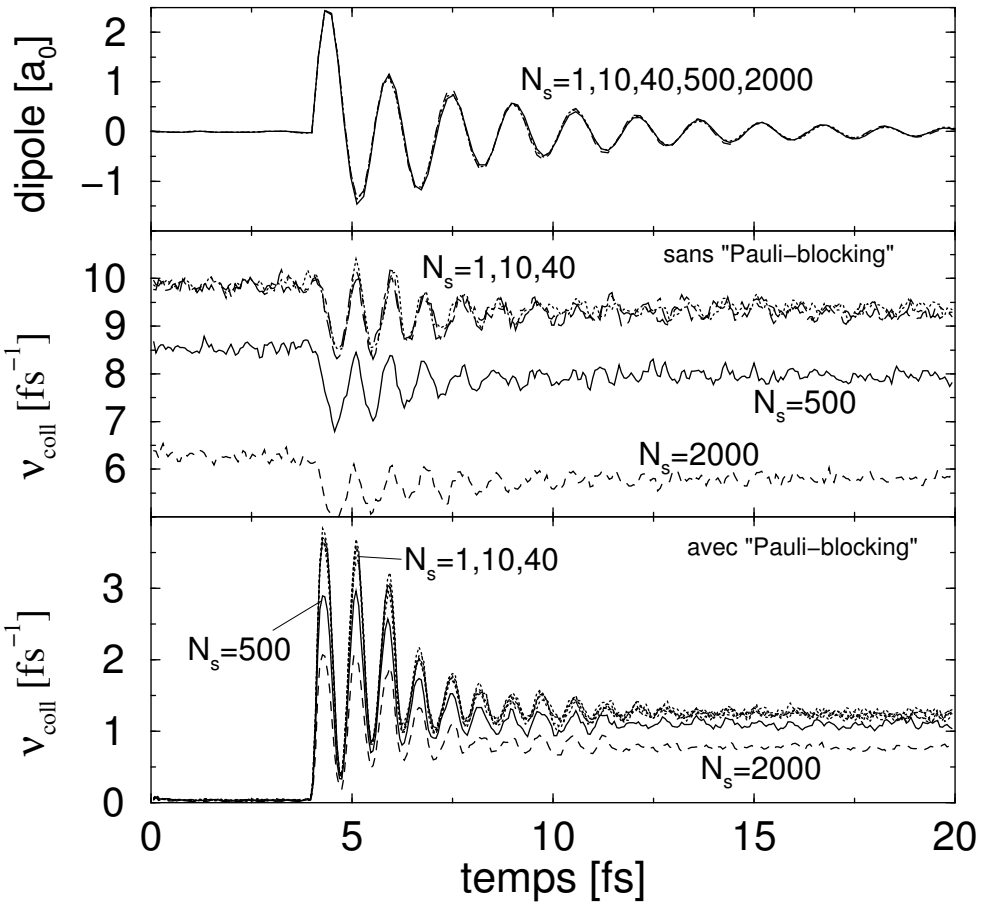


FIG. 3.1 – Dépendance de la fréquence de collision en fonction du nombre N_s de sous-ensembles choisi. Le cas $N_s = 2000$ correspond à la méthode PE. *Cadre supérieur* : L'oscillation dipolaire électronique. Chaque fois que le nuage électronique est loin du fond ionique, l'espace des phases s'ouvre largement, activant le noyau de collision. *Cadre au milieu :* La fréquence de collision en absence du terme de blocage de Pauli. *Cadre inférieur :* La fréquence de collision réelle (avec le terme de blocage de Pauli). Celle-ci est liée aux oscillations dipolaires.

Dans la FIG. 3.1 nous comparons la fréquence de collision pour 5 différentes valeurs de N_s, à savoir $\{1, 10, 40, 500, 2000\}$. Pour avoir une résolution numérique satisfaisante, nous utilisons 2000 pseudo-particules par électron soit $N_{pp} = 16000$ ainsi que la section efficace totale de 140 a_0^2, préconisée par [57]. On déduit de (3.15) les rayons respectifs $d = \{0.15, 0.5, 0.9, 3.3, 6.6\}$ a_0. Le cas $N_s = 1$ (FE)

représente notre référence et la méthode HE avec un nombre de sous-ensembles N_s donné, sera considérée comme équivalente et valide si elle donne la même fréquence de collisions que la méthode FE. Notons finalement que le cas $N_s = 2000$ correspond à la méthode PE. Le cadre du milieu de la FIG. 3.1 donne la fréquence de collision sans terme de blocage de Pauli. Avec un taux de collisions de 10.0 fs^{-1}, la méthode FE est en très bon accord avec la valeur théorique de 10.7 fs^{-1} estimée à partir d'un gaz d'électrons homogène (aussi sans terme de bloquage) ayant la même densité électronique et auquel on associe la même section efficace totale [72]. Pour des valeurs de N_s supérieures à 40, le taux de collisions s'écarte sensiblement de celui obtenu par le méthode FE. En effet, quand N_s augmente, la non-localité du processus de collisions est accentuée, réduisant fortement la fréquence de collision à la surface. Ceci est dû au fait que la densité *moyenne*, définie par

$$\bar{\rho}(\mathbf{r}) = \int_{|\mathbf{r}'|=0}^{|\mathbf{r}'|=d} \rho(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\mathrm{d}^3r' \Bigg/ \int_{|\mathbf{r}'|=0}^{|\mathbf{r}'|=d} \mathrm{d}^3r$$

diminue considérablement à la surface pour d de l'ordre de la taille du système. La fréquence de collisions de 6.4 fs^{-1}, correspondant à une erreur relative de 36 %, suggère que la non-localité de la méthode PE est trop pénalisante pour les petits systèmes tels que Na_9^+.

Le cadre inférieur de la FIG. 3.1 montre la fréquence de collisions réelle, c'est-à-dire celle avec le terme de blocage de Pauli. Au début ($t < 4$ fs) le système est dans son état fondamental et toutes les collisions sont effectivement bloquées. A $t = 4$ fs, l'excitation ouvre l'espace des phases et active le noyau de collision. Le taux de collisions monte rapidement et commence à osciller. Ces oscillations sont reliées aux oscillations dipolaires (2.43) du nuage électronique par rapport au fond ionique (voir partie supérieure de la FIG. 3.1). Les maxima de la fréquence de collisions coïncident avec les déplacements maximaux de l'amplitude du dipôle. En effet, ces larges distorsions ouvrent l'espace des phases de manière très significative, ce qui rend le filtre de Pauli moins sélectif, permettant un nombre de collisions plus important. Quelques femtosecondes après l'excitation, on retrouve à peu près la même variation relative du taux de collisions en fonction de N_s que dans le cas des collisions sans le filtre de Pauli.

Or, dans le cas d'une faible excitation, la fréquence de collisions réelle reste faible et n'a donc que peu d'influence sur les autres observables physiques. Passons maintenant à un cas plus pertinent et en même temps plus réaliste, où le mécanisme d'excitation d'un agrégat Na_9^+ par un pulse laser femtoseconde, permet d'évaluer l'impact de N_s pour la dynamique électronique sur un temps plus long. Le pulse laser a une enveloppe temporelle de type rampe d'une durée de 200 fs avec un

temps de montée et de descente de 20 fs chacun, une intensité maximale de $3 \cdot 10^{11}$ W/cm^2 et une fréquence de $\hbar\omega = 2.3$ eV. La FIG. 3.2 montre de haut en bas la

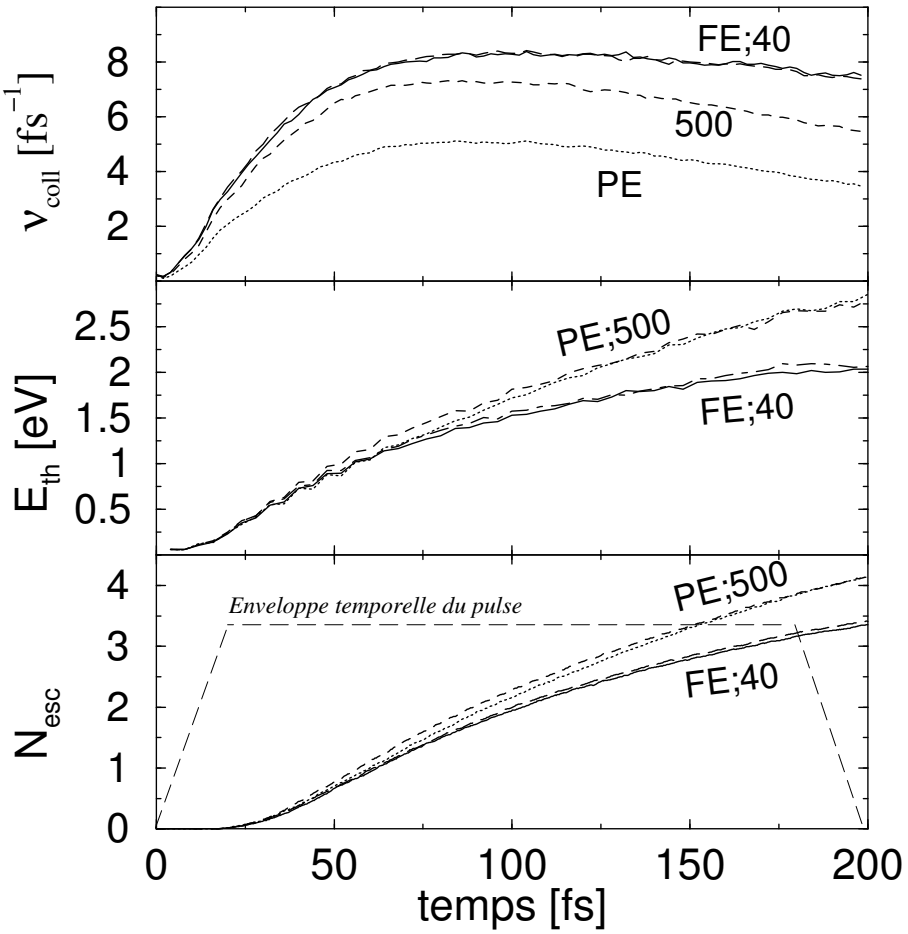


FIG. 3.2 – Agrégat Na_9^+ soumis à une excitation laser d'intensité maximale de 10^{11} W/cm^2 et une fréquence laser de $\hbar\omega = 2.3$ eV. L'enveloppe temporelle du pulse est une rampe de 200fs avec 20 fs de montée et de descente (representée en traits tirets fins dans le cadre inférieur). Selon que l'on utilise la méthode FE ($N_s = 1$) ou PE ($N_s = 2000$), les observables électroniques se différencient notablement dans le cas des petits agrégats comme Na_9^+.

fréquence de collision réelle (avec le terme de Pauli), l'énergie thermique (2.54) et l'émission électronique (2.45) en fonction du temps. Nous comparons quatre calculs avec des valeurs différentes pour N_s à savoir $\{1, 40, 500, 2000\}$. Les cas $N_s = 1$ et

$N_s = 2000$ correspondent respectivement à FE et PE. Sans surprise, le cas $N_s = 40$ donne sensiblement les mêmes résultats que le cas FE pour toutes nos observables. Cependant, pour des plus grandes valeurs de N_s, la différence devient visible. En effet, au fur et à mesure que l'énergie thermique augmente, l'espace des phases s'ouvre de plus en plus et le filtre de Pauli devient moins sélectif. Les taux de collisions pour les différentes valeurs de N_s s'approchent alors de leur taux de collision maximal respectif, conduisant à des écarts significatifs en valeur relative mais surtout en valeur absolue entre le taux de collisions FE et les cas $N_s = 500$ (20%, 2 fs^{-1}) et PE (44%, 4 fs^{-1}). Ces écarts importants ont un impact non-négligeable sur l'énergie intrinsèque E_{th} par électron lié et l'émission électronique finale qui dans les deux cas sont respectivement 0.7 eV (35%) et 0.8 électron (23%). La quantité d'énergie thermique est liée à la température électronique, qui reflète l'ouverture de l'espace des phases. Ainsi, une énergie thermique plus élevée signifie moins de collisions bloquées, ce qui de nouveau engendre une thermalisation plus efficace du nuage électronique. Ces deux phénomènes qui agissent dans le même sens, expliquent l'importante différence entre les méthodes FE et PE. Ceci démontre que la méthode PE n'est clairement pas adaptée pour des systèmes aussi petits tels que Na_9^+. Mais une méthode HE proprement choisie (par exemple $N_s \simeq 40$) donne des résultats satisfaisants.

3.2.3 Le choix optimal de HE

Le choix optimal de N_s va dépendre de la taille de l'agrégat. Nous allons proposer un moyen simple, capable d'estimer la valeur optimale du nombre de subdivisions N_s. La densité électronique d'un agrégat est modélisée par une goutte sphérique où la densité est constante jusqu'à une certaine valeur r_0, puis décroît exponentiellement comme une Gaussienne. Un certain choix de N_s détermine le rayon $d = d_{\mathrm{HE}}$ pour l'évaluation des collisions (Eq. 3.15). Le rapport entre le taux de collision ν_d et le taux de collision exacte $\nu_0 = \nu_{d\to 0}$ est alors donné par

$$\begin{aligned} \frac{\nu_d(r_j)}{\nu_0(r_j)} &= \frac{\int_0^{r_j} d^3r \int_0^d d^3r' \rho_{\mathrm{mod}}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)}{(4\pi d^3/3)\int_0^{r_j} d^3r\, \rho_{\mathrm{mod}}(r)} \quad , \\ \rho_{\mathrm{mod}}(r) &= \rho_0 \left(\theta(r_0 - r) + \exp\left(-\frac{(r-r_0)^2}{2b^2} \right) \theta(r - r_0) \right) \quad . \end{aligned} \tag{3.16}$$

La largeur b de la Gaussienne caractérise l'épaisseur de la surface de la densité électronique. Dans le cas des agrégats de sodium, $b \simeq 2.8$ a_0. Nous pouvons alors définir un rayon effectif $r_j = r_0 + \sqrt{2}b$, qui correspond approximativement au rayon de l'agrégat. Les bornes d'intégration devraient normalement aller de 0 à l'infini,

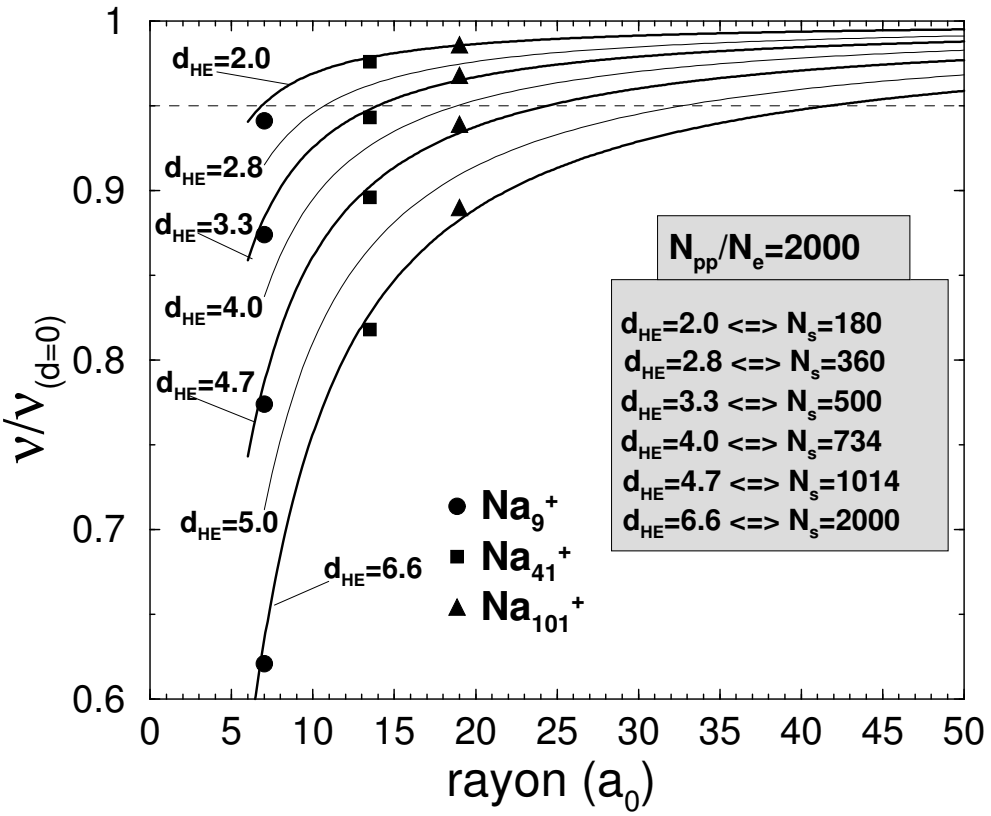


FIG. 3.3 – Erreur sur la fréquence de collision, pour la méthode HE en fonction du rayon de l'agrégat $R \simeq r_s N_e^{1/3}$ et du nombre de sous-ensembles choisi. Des calculs numériques ont été réalisés pour Na_9^+ (cercles) Na_{41}^+ (carrés) et Na_{101}^+ (triangles) et ceci pour plusieurs valeurs d_{HE} différentes. Ici, le cas $d_{\mathrm{HE}} = 6.6$ a_0 correspond au schéma PE. A titre indicatif, le cadre gris donne le nombre de sous-ensembles N_s correspondant aux différentes courbes représentées dans ce diagramme (cf. eq. 3.15). Les calculs ont été fait avec 2000 pseudo-particules par électron

mais ceci supposerait que la vitesse de Fermi soit constante sur tout l'agrégat. Ceci est bien évidemment faux. Une approximation simple consiste alors à limiter le domaine d'intégration à r_j. Le rapport (3.16) nous sert ainsi à mesurer la validité de l'approche HE. Le choix de N_s, respectivement de d_{HE} est acceptable si ce rapport reste proche de 1.

La FIG. 3.3 montre le rapport ν_d/ν_0 en fonction du rayon de l'agrégat r_j pour différentes valeurs de d_{HE}. Le cas $d_{\mathrm{HE}} = 6.6$ $a_0 = \sqrt{140/\pi}$ a_0 correspond à la méthode PE. Pour vérifier le modèle de la goutte sphérique, nous avons calculé

la fréquence de collision pour Na_9^+, Na_{41}^+, Na_{101}^+ avec notre code de simulation numérique I_{UU} (ici sans le terme de blocage de Pauli). Les résultats pour les différentes valeurs de d_{HE} sont représentés sur la FIG. 3.3 par des symboles (cerles, carrés et triangles pleins). Les résultats numériques s'avèrent être en bon accord avec les courbes analytiques respectives (même d_{HE}). Ceci valide la simple estimation proposée par l'équation (3.16).

Nous pouvons alors maintenant tirer des conclusions de notre estimation. D'abord, reconsidérons le cas Na_9^+ soumis à un pulse laser femtoseconde. Nous obtenons à partir de l'équation (3.16) que le choix $N_s = 40$ ($d_{\mathrm{HE}} = 0.09$) induit une erreur de l'ordre de 1%, assez petite pour donner les mêmes résultats que le calcul FE (voir FIG. 3.2). De même, en respectant une limite de 1%, nous pouvons également indiquer la valeur optimale pour les agrégats Na_{41}^+ et Na_{101}^+, qui sont alors respectivement $N_s = 100$ et $N_s = 150$.

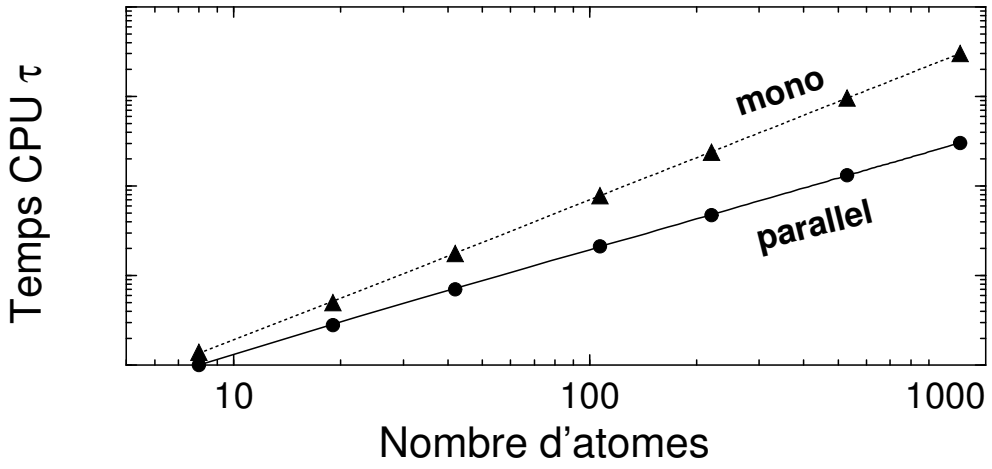


FIG. 3.4 – Temps CPU nécessaire à l'évaluation du noyau de collision I_{UU} en fonction de la taille du système en adoptant le schéma HE. Sur une machine mono-processeur la croissance est $\propto N_e^{1.5}$ (triangles) ; sur une machine parallèle le temps augmente linéairement avec le nombre d'électrons (cercles) (à condition que N_e soit inférieur au nombre de processeurs disponibles).

Pour compléter cette discussion, nous allons montrer comment le temps CPU τ varie avec la taille de l'agrégat si on adopte le schéma HE. Nous introduisons pour cela le paramètre $N_s^{\max} = F_{5\%}(N_e)$ défini comme le nombre de sous-ensembles maximal autorisé dans une limite de 5% d'erreur sur la fréquence de collision. Cette valeur peut être déduite de la FIG. 3.3. Par exemple, pour Na_{41}^+ nous obtenons

$N_s^{\max} = 440$ (dans la limite des 5%, matérialisée sur la FIG. 3.3 par une droite $y = 0.95$). Le temps τ nécessaire à l'évaluation de l'intégrale de collisions (temps CPU), est alors proportionnel à $N_e^2/F(N_e)$. Pour obtenir la dépendance de τ en fonction de la taille de l'agrégat, nous traçons sur la FIG. 3.4 le temps τ en fonction de N_e (triangles pleins). Les points peuvent être reliés par un polynôme de puissance 1.57, ce qui indique que le temps CPU augmente comme $N_e^{1.57}$. Ceci est un gain important comparé à la méthode FE, qui elle varie comme N_e^2. Notons finalement que dans le cas où les N_s sous-ensembles peuvent être distribués sur N_s processeurs d'une machine parallèle, le temps CPU τ varie comme $N_e^2/F^2(N_e) \simeq N_e^{1.14}$, ce qui indique que la croissance en temps CPU est presque linéaire en fonction de la taille de l'agrégat.

3.3 VUU et stabilité numérique

3.3.1 Source de la dissipation artificielle

Rappelons que la méthode des particules test est au mieux une approximation pour résoudre l'équation de Vlasov [58, 59]. En effet, l'équation de Vlasov est réversible, et de ce fait elle est seulement valable pour des particules statistiquement indépendantes. Elle ne crée ni ne détruit de corrélations et conserve donc la statistique de la fonction de distribution initiale (ici la statistique de Fermi). Malheureusement, la résolution de l'équation de Vlasov par la méthode des pseudo-particules introduit inévitablement des corrélations entre les particules test. En effet, à cause de la forte non-linéarité de l'hamiltonien, combinée à un nombre fini de pseudo-particules d'extension finie, les particules engendrent de la dissipation à un corps ainsi qu'à deux corps [59]. Il en résulte que la fonction de distribution évolue vite vers un équilibre dont la statistique est celle de Boltzmann.

Théoriquement, cette dissipation artificielle peut être fortement diminué en augmentant soit le nombre de pseudo-particules soit la largeur de la Gaussienne des pseudo-particules [59, 60]. Augmenter la largeur de la Gaussienne où le nombre de pseudo-particules par électron revient à réduire les corrélations entre les pseudo-particules et donc les fluctuations temporelles et spatiales de la densité pseudo-particulaire responsable de la dissipation artificielle. Or, la largeur de la Gaussienne doit être limitée à des valeurs "raisonnables", qui ne lissent pas trop les variations de la densité électronique. La valeur maximale admise dépend ainsi du système considéré, mais en général, plus le système est petit, plus la largeur de la Gaussienne doit être réduite. Le nombre des pseudo-particules quant à lui est limité par le temps CPU. Ainsi, dans le cas des agrégats métalliques de quelques dizaines

d'atomes, il est pratiquement très difficile de repousser le temps caractéristique de cette dissipation artificielle au delà de quelques centaines de femtosecondes.

3.3.2 Effet du terme de blocage de Pauli sur la dissipation fermionique

Jusqu'à maintenant, le formalisme Vlasov-LDA était principalement utilisé pour décrire la dynamique électronique sur un temps assez court, qui généralement était inférieur à la réponse ionique ($t < \tau_{ion} \simeq 100$ fs). En utilisant un nombre important de pseudo-particules ($N_{pp} \sim 10^6$), l'instabilité numérique liée à la perte de la statistique Fermi-Dirac de la distribution initiale pouvait alors être repoussé à un temps assez long pour ne pas affecter les calculs [61]. Cependant, dans le cadre de l'équation VUU-LDA, le temps CPU nécessaire à l'évaluation du noyau de collision croît comme $N_{pp}^{1.5}$ (schéma HE) et le nombre de pseudo-particules doit alors être radicalement diminué. Ceci est particulièrement vrai lorsqu'on s'intéresse explicitement à la dynamique ionique, qui a génŕalement lieu sur un temps au-delà des 100 fs. On peut alors se poser la question de savoir si la résolution de VUU-LDA avec un nombre réduit de particules test n'entraîne pas une perte rapide de la statistique de la distribution initiale suivi d'une émission spécieuse. Or, nous allons voir que c'est précisément le terme de collisions I_{UU} qui permet de réduire de manière élégante et efficace la dissipation artificielle vers l'équilibre de Boltzmann. Nous allons voir que le fait d'inclure des collisions électron-électron va apporter une stabilité numérique à la résolution de l'équation VUU-LDA. En effet, l'introduction d'un terme de collision, incluant le principe de Pauli, favorise la conservation de la distribution de Fermi en introduisant suffisemment de corrélations de Pauli pour compenser leur perte due à une résolution numérique finie.

Pour illustrer ces propos, comparons le taux de dissipation dans les calculs Vlasov-LDA et VUU-LDA. Considérons de nouveau un agrégat de sodium Na_9^+ dans son état fondamental à ions fixés et analysons ses propriétés électroniques sur une durée de 1000 femtosecondes. Pour caractériser la nature de la fonction de distribution, nous utilisons l'observable auxiliaire $\alpha(t)$ définie par (2.59). Elle mesure à l'aide de l'entropie, si la statistique de la distribution est de type Fermi-Dirac ($\alpha \to 0$) ou plutôt de type Boltzmann ($\alpha \to 1$).

L'état initial est une distribution de Fermi-Dirac à température nulle. En terme de nombre d'occupation à une particule $\eta(\epsilon)$, cela correspond à $\eta = 1$ si $\epsilon < \epsilon_f$ et 0 dans le cas contraire. Nous appelons respectivement (VLA1) et (VUU1) les calculs Vlasov-LDA et VUU-LDA utilisant les paramètres numériques suivants ($N_{pp}/N_e = 4000, \sigma_r = 0.85$). De même, nous appelons (VLA2) et (VUU2) les calculs avec

$(N_{pp}/N_e = 2000, \sigma_r = 1.7)$.

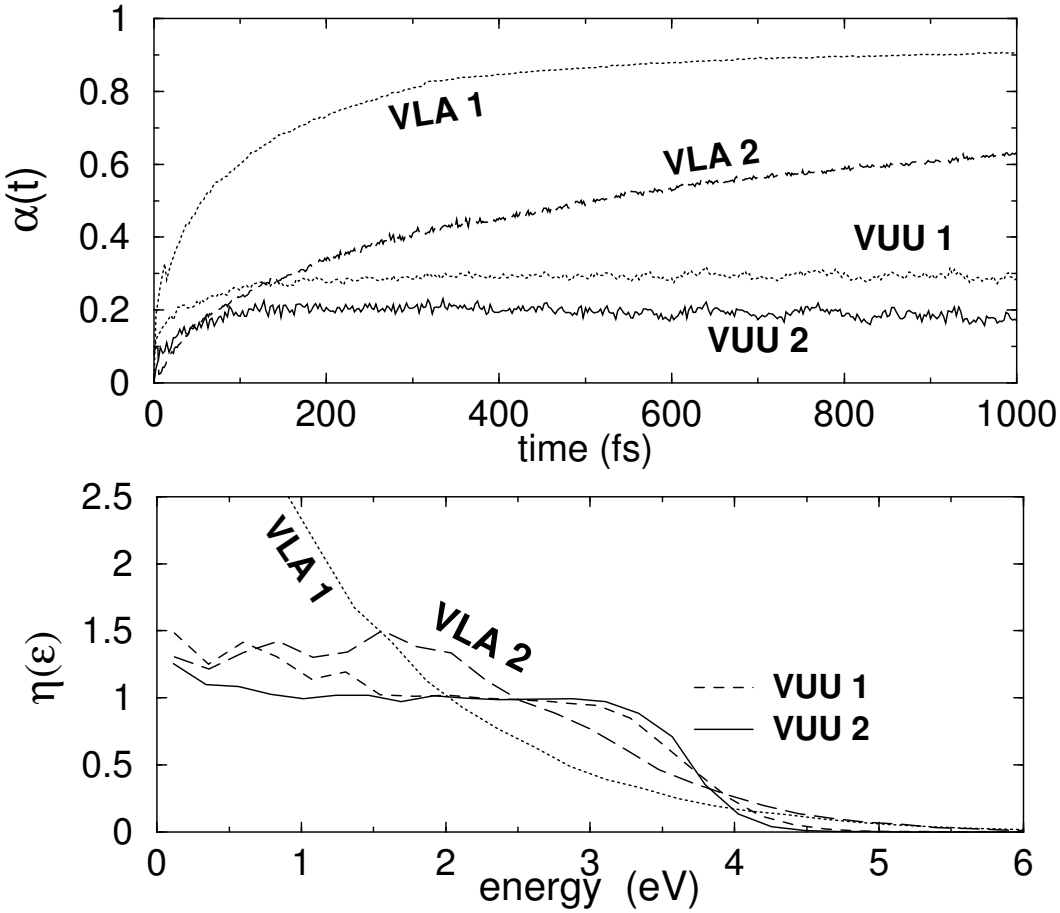


FIG. 3.5 – *Cadre supérieur* Perte de la statistique de la fonction de distribution pour des calculs Vlasov-LDA et VUU-LDA. Pour des valeurs de α proche de 1, la distribution est de type Boltzmann, pour des valeurs proche de zéro la distribution est type Fermi-Dirac. Les calculs étiquetés "VLA 1" et "VUU 1" utilisent 4000 pseudo-particules par électron et une largeur de la Gaussienne de 0.85 a_0 ; " VLA 2" et "VUU 2" utilisent 2000 N_{pp}/N et $\sigma_r = 1.7$ a_0. *Cadre inférieur :* Nombre d'occupation à une particule $\eta(\epsilon)$ après 1000 fs. Les deux calculs VUU montrent toujours une distribution fermionique (ici avec une "petite" température de l'ordre de 0.16 eV due à un échantillonnage de l'espace des phases trop pauvre) pendant que les calculs Vlasov ont complètement perdu leur distribution fermionique initiale.

La FIG. 3.5 montre l'évolution de $\alpha(t)$ pour les différents calculs en fonction du

temps. On voit clairement que doubler la largeur de la Gaussienne est bien plus efficace pour réduire la dissipation artificielle que doubler le nombre de pseudo-particules par électrons. Ceci va dans le sens des prévisions établies par [61] qui trouvent un taux de dissipation proportionnel à $\sigma_r^{5.5} N_{pp}/N_e$ ou encore Jarzynski et Bertsch [60] qui proposent une dépendance en $\sigma_r^4 N_{pp}/N_e$, dans le cas d'interactions à courte porté. La courbe étiquetée "VLA1" a atteint son état asymptotique de Boltzmann bien avant 1 picoseconde. De même, "VLA2" après 500 fs s'approche dangereusement d'une distribution classique. De plus, les deux calculs sont affectés par une émission de pseudo-particules, qui dans le cas de VLA1 peut atteindre 4%. En effet, la dissipation peuple peu à peu les états au dessus de l'énergie de Fermi ϵ_F pour finalement atteindre les états du continuum et conduire à l'émission de particules test. Par contre, pour les calculs "VUU1" et "VUU2" la distribution reste proche d'un état fermionique. L'effet du terme de collisions I_{UU} est frappant. Bien que la plupart des collisions soit bloquées par le filtre de Pauli (plus que 99.5%), correspondant à 1 collision physique par électron toutes les 16 femtosecondes, le terme de blocage de Pauli du noyau de collisions force la distribution à rester fermionique.

Le cadre inférieur de Fig. 3.5 montre le nombre d'occupation à une particule $\eta(\epsilon)$ pour les quatre cas après 1 picoseconde. Les deux calculs Vlasov-LDA ont complètement perdu leur distribution fermionique initiale, tandis que les deux calculs VUU restent très proches d'un état fermionique. En ajustant les courbes VUU1 et VUU2 par la distribution Fermi-Dirac (2.57) on en déduit les températures électroniques finales qui sont respectivement 0.8 et 0.6 eV. L'apparition de ces températures dans un système isolé et initialement à l'état fondamental est d'une part due à un échantillonnage trop pauvre de l'espace des phases et d'autre part à la compétition entre la dissipation "artificielle" qui détruit la statistique de la distribution initiale et I_{UU} qui tend à la restaurer. Ainsi l'échantionnage imparfait de l'espace des phases introduit une température initiale de l'ordre de 0.2 eV Néanmoins, en augmentant le nombre de pseudo-particules mais surtout la largeur de la Gaussienne σ_r il est possible de réduire considérablement la température finale. Nous pouvons donc conclure que grâce à la stabilité fermionique introduite par le terme de blocage de Pauli nous pouvons aborder sans souci la dynamique électronique d'agrégats métalliques de taille moyenne au-delà de la picoseconde, avec un nombre de pseudo-particules pas trop élevé ($N_{pp}/N_e = 2000$) et ceci sans être affecté par une émission spécieuse due à la perte de la statistique initiale.

3.4 Remarques et conclusions

Dans ce chapitre, nous avons montré que la méthode des particules test constitue une méthode simple et économique pour résoudre l'équation de Vlasov. Malheureusement, elle ne résoud l'équation de Vlasov que de manière approchée. Elle introduit, ainsi d'une part, de la dissipation artificielle dans la dynamique électronique, responsable de la perte de la statistique fermionique initiale. En effet, dans la méthode des particules test, on remplace la fonction de distribution f à 1-corps de l'équation Vlasov par une fonction pseudo-particulaire f_g à N-corps, dont les particules ne peuvent pas être considérées comme indépendentes (sauf pour $N_{pp} \to \infty$ ou σ_r de l'ordre du rayon de l'agrégat).

D'autre part, comparé à l'équation de Husimi, les pseudo-particules introduisent une convolution supplémentaire du potentiel du champ moyen par une gaussienne. Il s'en suit que, pour les petits agrégats, le champ moyen est fortement lissé, influençant entres autres la structure et la réponse ionique. Ainsi, sauf à prendre des valeurs pour σ_r suffisamment faibles, auquel cas la dissipation artificielle à deux corps devient trop importante pour assurer la stabilité numérique sur un temps au-delà de la réponse ionique, les agrégats très petits comme Na_2 sont très difficiles à décrire avec une précision satisfaisante. Cependant, pour les gros agrégats, le lissage introduit par la convolution supplémentaire est bien moins important, diminuant ainsi, par exemple, son influence sur les propriétes ioniques.

Ensuite, nous avons montré que la perte de la localité dans le processus de collisions est très pénalisante pour dans les petits agrégats. Le noyau de collision était jusquà présent évalué à l'aide de la méthode FE. Cependant, avec cette méthode, le passage de l'équation Vlasov-LDA à l'équation de Vlasov-Ühling-Uhlenbeck doit être accompagné par une réduction sensible du nombre de pseudo-particules utilisé, le temps nécessaire à l'évaluation de l'intégrale de collisions augmentant comme N_{pp}^2. Nous avons alors proposé d'adopter un schéma numérique plus économique, à savoir la méthode HE. Nous avons introduit un modèle simple capable de donner l'erreur, induite par la perte de la localité, en fonction da la taille de l'agrégat. Nous avons vérifié numériquement, pour un grand nombre de sous-ensembles N_s et d'agrégats de taille différente, la validité du modèle. Pour faciliter l'utilisation de la méthode HE, nous avons proposé un graphique permettant d'obtenir la valeur optimale de sous-ensembles pour la méthode HE en fonction de la taille du système.

Enfin, nous avons montré que la dissipation artificielle vers une distribution de Boltzmann de l'état fondamental pouvait être ralentie considérablement en *re-introduisant* des corrélations de Pauli via le terme de collisions I_{UU}. Comme le système se trouve dans son état fondamental, le terme de collisions agit de manière

perturbative, mais est suffisamment efficace pour éviter la perte de la statistique fermionique.

Chapitre 4

Etat fondamental et structure ionique

Sommaire

4.1 Ajustement des paramètres libres du modèle semi-classique 65

4.1.1 Choix de σ_r 66

4.1.2 Choix du pseudo-potentiel 68

4.2 Propriétés structurales et réponse optique linéaire . . 68

4.2.1 Structures ioniques 68

4.2.2 Propriétés électroniques et optiques de l'état fondamental 71

4.3 Exemples de la dynamique ionique sur un temps long 73

4.4 Comparaison entre la dissipation électron-ion et électron-électron 75

4.5 Remarques et conclusions 76

4.1 Ajustement des paramètres libres du modèle semi-classique

Le passage d'une description quantique vers une description semi-classique des électrons affecte les détails de la densité électronique et il n'y a donc *a priori* pas de raisons pour qu'un pseudo-potentiel optimisé pour l'atome de sodium dans un formalisme TDLDA garde sa validité dans la limite semi-classique. En effet, si on importe le pseudo-potentiel quantique [51], utilisé avec succès dans les calculs TDLDA, dans le modèle Vlasov-LDA, celui-ci ne donne pas forcément des

résultats satisfaisant. Par exemple, des caractéristiques importantes comme la dissipation *électron-ion* ainsi que l'énergie du pic plasmon de Mie peuvent sensiblement être différentes des résultats de calculs TDLDA. On a ainsi noté que Vlasov-LDA a tendance à sous-estimer l'extension de la densité à la surface des agrégats et de ce fait, à décaler le pic plasmon vers le bleu. Mais le lissage introduit par la représentation de Husimi ou de manière alternative, par les pseudo-particules gaussiennes apporte ici une solution. En effet, l'équation d'Husimi (3.8) fait intervenir un paramètre libre Δ_r, correspondant à la largeur du packet d'onde minimum. En identifiant Δ_r à la largeur σ_r des pseudo-particules, nous disposons d'un paramètre libre justifié par la représentation d'Husimi. Un choix judicieux de la largeur de la Gaussienne σ_r des particules test constitue donc plutôt un ajustement physique de la théorie, qu'une simple manipulation numérique, permettant d'adapter la dynamique électronique semi-classique à la dynamique TDLDA.

4.1.1 Choix de σ_r

Pour fixer le paramètre libre σ_r nous proposons d'étudier son effet sur la réponse optique d'un agrégat de sodium avec un fond ionique discret. Les ions sont représentés par le pseudo-potentiel quantique [51] et *maintenus immobile* tout au long de la dynamique. Nous considérons ici la réponse optique non-linéaire d'un agrégat de sodium Na_9^+ engendrée par une excitation dipolaire de l'ordre de 7 eV le long de l'axe de symétrie. D'un point de vu pratique, l'excitation est produite par un déplacement instantané de 2.4 a_0 du nuage électronique par rapport au centre de masse ionique. On en déduit le spectre de puissance $\mathcal{P}(\omega)$ (2.44) caractérisant la dynamique électronique. Sur la FIG. 4.1 nous comparons les spectres de puissance pour trois valeurs différentes de σ_r. Dans les trois cas, le pic plasmon est très prononcé. Si on augmente la valeur de σ_r, cela revient à convoluer le pseudo-potentiel par une gaussienne plus large et donc à adoucir le pseudo-potentiel. Un premier effet faible mais notable est le décalage du pic plasmon vers le rouge. Ceci peut être expliqué par l'adoucissement de la densité à la surface ou, de manière équivalente, par une extension plus prononcée de la densité dans la région classiquement interdite.

En revanche, l'influence de σ_r sur la largeur du pic plasmon est plus dramatique. Celle-ci est liée à l'amortissement des oscillations dipolaires dans l'agrégat, engendré ici en grande partie par la dissipation ion-électron. En effet, si σ_r est petit, le potentiel ionique n'est que faiblement lissé par la convolution par la gaussienne. La dissipation électron-ion est alors relativement élevée, engendrant un amortissement plus important des oscillations dipolaires ainsi qu'un élargissement notable du pic plasmon.

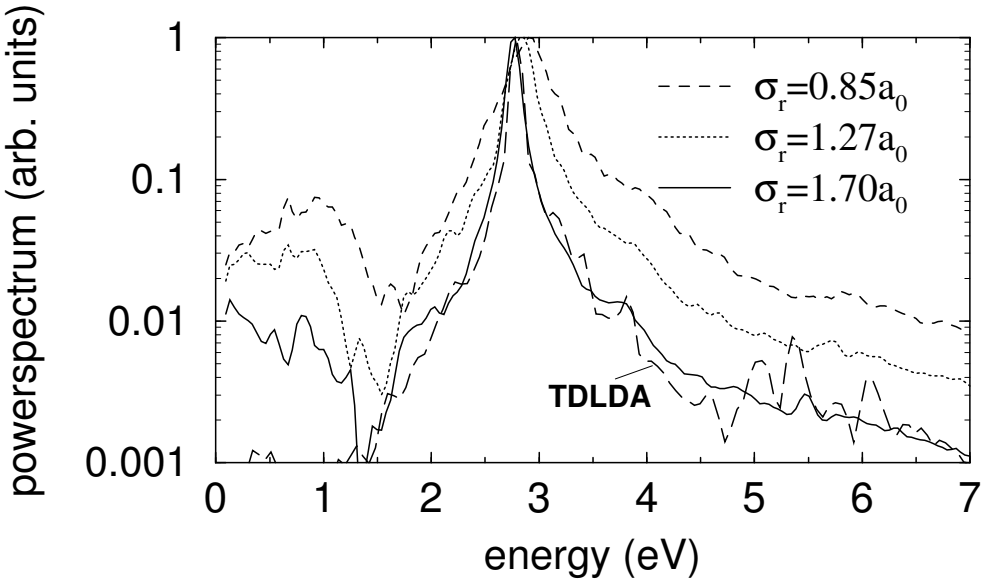


FIG. 4.1 – Dissipation ion-électron en fonction de la largeur de la Gaussienne σ_r des pseudo-particules. Pour σ_r grand, le potentiel d'interaction ion-électron est plus "doux", l'amortissement du moment dipolaire est réduite et le pic plasmon du spectre de puissance devient plus étroit. Pour $\sigma_r = 1.7$ a_0, l'accord entre Vlasov et TDLDA est excellent.

En revanche, des valeurs de σ_r plus grandes adoucissent le potentiel, réduisant l'amortissement et donc la largeur du pic. En effet, les composants élevées de la transformé de Fourier des forces ion-électron décroissent quand σ_r augmente. Selon la FIG. 4.1, un choix judicieux pour la largeur de la gaussienne est donné par

$$\boxed{\sigma_r = 1.7 \text{ a}_0} \quad .$$

Ce choix permet en effet de reproduire à la fois la largeur et la position du pic données par un calcul quantique TDLDA équivalent. De plus, cette valeur, qui est assez grande, permet de réduire la dissipation artificielle vers une distribution classique. Il nous reste maintenant à élargir l'analyse à d'autres observables physiques et vérifier si celles-ci sont bien reproduites avec ce choix de σ_r et le potentiel quantique utilisé ici. Nous proposons donc de regarder de plus près les propriétés fondamentales électroniques et ioniques de quelques agrégats de sodium.

4.1.2 Choix du pseudo-potentiel

Dans notre formalisme semi-classique, le pseudo-potentiel quantique, tel qu'il est proposé par [51], donne malheureusement *à l'équilibre*, des énergies de liaison trop élevées et des rayons carré moyen des agrégats de sodium trop faibles, résultant en un décalage du pic plasmon vers le bleu. Le pseudo-potentiel présent dans l'hamiltonien des particules test (3.4) est convolué par une gaussienne de largeur σ_r. Des tests systématiques ont montré que l'énergie de liaison ainsi que la distance de liaison inter-atomique, diminue quand on augmente soit la *force* $\mathcal{F}$ du pseudo-potentiel soit la largeur σ_r. Or pour la valeur de σ_r, la section précédente (4.1.1) conduit à une valeur de l'ordre de 1.7 a_0. La nécessité de retrouver approximativement la structure ionique TDLDA, les énergies de liaison ainsi que la position du pic plasmon de Mie pour une large gamme d'agrégats de sodium, impose des contraintes sur la "force" $\mathcal{F}$ du pseudo-potentiel semi-classique, σ_r étant fixé à 1.7 a_0. Ainsi, le pseudo-potentiel doit être assez "doux" pour permettre de retrouver le pic plasmon TDLDA, mais aussi assez profond pour être suffisamment liant et donner la bonne structure ionique. Finalement, le pseudo-potentiel doit avoir un bon comportement dans le développement semi-classique et de ce fait un coefficient de c_1 (2.33) le plus faible possible. Un choix judicieux de paramètres du pseudo-potentiel semi-classique satisfaisant ces conditions est fourni par le jeu de paramètres suivants

$$\begin{aligned} c_1 &= 1.5, \qquad \sigma_1 = 1.555\ \mathrm{a}_0, \\ c_2 &= -0.5, \quad \sigma_2 = 0.777\ \mathrm{a}_0. \end{aligned}$$

Le pseudo-potentiel ainsi obtenu est caractérisé par une *force* $\mathcal{F} = 6.7\,e^2$, ce qui donne un potentiel légèrement moins liant que le pseudo-potentiel TDLDA de [51], qui lui est caractérisé par $\mathcal{F} = 6.3\,e^2$. On va voir par la suite que ce jeu de paramètres permet de retrouver entre autres les bonnes structures ioniques et les bonnes énergies plasmon de Mie pour une large gamme d'agrégats de sodium (cf. section 4.2.1).

4.2 Propriétés structurales et réponse optique linéaire

4.2.1 Structures ioniques

Dans le contexte de notre étude, il est nécessaire de connaître la configuration ionique initiale à léquilibre d'un agrégat, décrit de manière semi-classique. La "structure semi-classique" peut être obtenue en refroidissant, dynamiquement dans

le code VUU-LDA, la structure ionique quantique, fournie par un calcul TDLDA. En partant de la structure TDLDA, les ions se réarrangent eux-mêmes, poussés par les forces d'interaction mutuelles ainsi que par les forces dues à l'interaction ion-électron. Chaque fois que le maximum de l'énergie cinétique ionique est atteinte, nous annulons les impulsions ioniques et redémarrons la dynamique. Ce processus est réitéré jusqu'à ce qu'une configuration ionique stable soit atteinte. Pour accélérer le refroidissement des structures, nous avons remplacé dans la dynamique ionique la masse de l'ion de sodium par la masse du proton, divisant le temps caractéristique de la réponse ionique par un facteur $\sqrt{23}$.

Nous présentons ici des configurations ioniques stables (sur au moins 500 fs) pour quatre différents agrégats de sodium à savoir Na_9^+ Na_{21}^+ Na_{41}^+ et Na_{93}^+. Pour juger de la qualité des configurations ioniques issues du code semi-classique (utilisant la paramétrisation du pseudo-potentiel donnée dans la section précédente), nous proposons de comparer ces configurations ioniques aux structures d'origines à l'aide du rayon carré moyen, du moment quadrupolaire et du moment octupolaire de la structure, définis respectivement par

$$\begin{aligned} R_{ms} &= \frac{1}{N}\sqrt{\sum_{i=1}^{N} R_i^2} \quad , \\ Q_{20} &= \frac{1}{NR_{ms}^2}\sum_{i=1}^{N}(3Z_i^2 - R_i^2) \quad , \\ Q_{30} &= \frac{1}{NR_{ms}^3}\sum_{i=1}^{N}(5Z_i^3 - 3Z_iR_i^2) \quad . \end{aligned} \tag{4.1}$$

Notons que cette comparaison est particulièrement sévère car les agrégats considérés sont des agrégats magiques, c'est-à-dire des agrégats à couches électronique fermées. Ces agrégats ont une stabilité accrue due à l'effet de couche, ce qui n'est pas le cas pour les structures semi-classiques. Néanmoins, comme on peut facilement le vérifier dans le tableau 4.1, les observables (4.1) des structures semi-classiques s'accordent très bien avec celles données par les structures quantiques et ceci pour les quatre agrégats en question.

Des légères différences subsistent pour des petits agrégats (Na_9^+, Na_{21}^+), car les effets quantiques sont très dominants dans des systèmes aussi petits. Cependant, comme on peut le vérifier sur la Fig. 4.2, les écarts sont faibles et résultent en un étirement le long de l'axe de symétrie de l'ordre de 5% pour Na_9^+ et 3% pour Na_{21}^+. En particulier, la structure en $\{144\}$ de l'agrégat Na_9^+, à savoir deux anneaux de 4 atomes plus un atome seul (voir Fig. 4.2) est parfaitement reproduite dans

agrégat	R_{ms}^V (a$_0$)	R_{ms}^Q (a$_0$)	${Q_{20}}^V$	${Q_{20}}^Q$	${Q_{30}}^V$	${Q_{30}}^Q$
Na_9^+	6.21	5.90	0.218	0.147	-0.435	-0.452
Na_{21}^+	8.32	8.132	0.333	0.274	-0.173	-0.224
Na_{41}^+	10.37	10.37	8.74 10^{-3}	8.74 10^{-3}	2.78 10^{-2}	2.78 10^{-2}
Na_{93}^+	14.00	14.01	-5.73 10^{-2}	-5.27 10^{-2}	-1.76 10^{-2}	-1.81 10^{-2}

TAB. 4.1 – Comparaison entre des configurations ioniques stables Vlasov-LDA et TDLDA de quatre agrégats différents. Les structures sont caractérisées par le rayon carré moyen R_{ms}, le moment quadrupolaire Q_{20} et le moment octupolaire Q_{30}. L'accord s'améliore pour les gros agrégats.

les calculs VUU-LDA. Pour les gros agrégats, la représentation semi-classique est mieux adaptée. En effet, dans ces cas, la densité d'états augmente (la distance entre les états diminue) et s'approche d'une densité d'états continue, permettant une meilleure représentation semi-classique [27]. Les structures Na_{41}^+ et Na_{93}^+ obtenues par des calculs TDLDA sont alors parfaitement stables dans les calculs VUU-LDA.

Ici on a comparé des configurations ioniques d'agrégats "magiques". Leur nuage électronique a une symétrie sphérique, ce qui donne des structures ioniques peu déformées. Par contre les petits agrégats non-magiques ont des configurations ioniques plus déformées. Il serait intéressant de voir si le formalisme Vlasov-LDA réussit à stabiliser aussi bien ces structures déformées. Nous avons donc réalisé la même comparaison pour toute une série d'agrégats entre Na_3^+ et Na_{21}^+. Les structures refroidies dynamiquement restent finalement très proches des structures quantiques originales. La FIG. 4.3 montre deux cas particulièrement intéressants, à savoir Na_5^+ qui est plane et Na_{11}^+ qui a une structure assez déformée comparée à Na_9^+. En haut de la FIG. 4.3 nous avons illustré les configurations semi-classiques, juste en dessous, se trouvent les configurations quantiques correspondantes. Le modèle semi-classique préserve la structure plane de Na_5^+ ainsi que la forme particulière de Na_{11}^+. Notons que dans le cas de Na_5^+ il est nécessaire de réduire la valeur de σ_r à 0.75 a$_0$, pour éviter de trop lisser la densité électronique et pour retrouver les bonnes distances de liaisons. Ainsi, bien que de petites différences existent, la capacité de VUU-LDA à préserver les structures d'agrégats de sodium est convaincante.

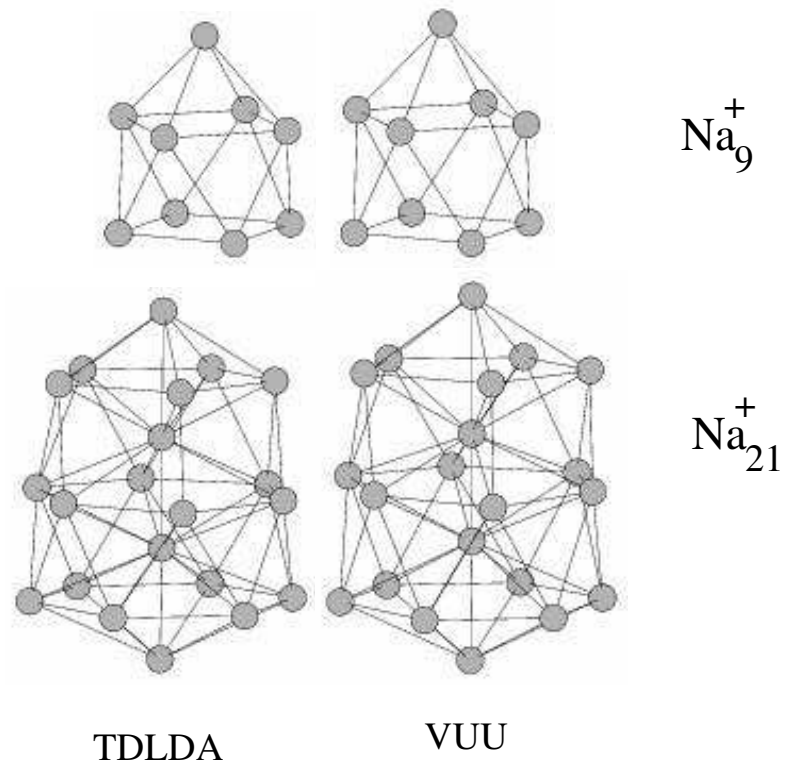


FIG. 4.2 – Comparaison entre les structures quantiques (TDLDA) et semi-classiques (Vlasov-LDA) de deux petits agrégats magiques Na_9^+ et Na_{21}^+.

4.2.2 Propriétés électroniques et optiques de l'état fondamental

Les propriétés électroniques comme l'énergie de liaison E_l, l'énergie du pic plasmon $E_{\rm pl}$ ainsi que le potentiel d'ionisation I_p sont des observables cruciales de la structure électronique de l'agrégat. En effet, la comparaison entre des valeurs TDLDA et Vlasov-LDA permet de juger de la qualité de l'état fondamental semi-classique. En particulier, elle permet de vérifier si l'agrégat de sodium, dans sa représentation semi-classique, constitue un bon point de départ pour des comparaisons entre les dynamiques Vlasov-LDA et TDLDA.

Dans le tableau 4.2 nous comparons les calculs TDLDA aux calculs semi-classiques en termes d'observables électroniques. La première colonne donne l'énergie de liaison E_l pour les quatre agrégats magiques étudiés ici. A part pour l'agrégat Na_{93}^+,

qui affiche un écart de 2,7%, l'accord est très convaincant.

La deuxième colonne compare le "potentiel d'ionisation" (dernier état occupé). Les deux formalismes affichent des valeurs très comparables, sauf pour Na_9^+, pour qui les effets de couches électroniques sont particulièrement prononcés.

agrégat	${E_l}^V$ eV	${E_l}^T$ eV	${I_p}^V$ eV	${I_p}^T$ eV	${E_{\rm pl}}^V$ eV	${E_{\rm pl}}^T$ eV
Na_9^+	-51	-50	-5.51	-6.0	2.77	2.76
Na_{21}^+	-120	-120	-4.89	-4.85	2.81	2.81
Na_{41}^+	-229	-229	-4.52	-4.48	2.84	$2,78$
Na_{93}^+	-555	-540	-4.11	-4.11	3.05	2.93

TAB. 4.2 – Comparaison entre les formalismes semi-classique et quantique pour l'énergie de liaison $E_{\rm l}$, l'énergie du pic plasmon de Mie $E_{\rm pl}$ et le potentiel d'ionisation I_p pour quatre agrégats de sodium différents.

Une autre observable électronique importante est la réponse optique linéaire. Elle contient des informations sensibles et pertinentes sur la dynamique électronique, comme l'amortissement de Landau ou la section efficace d'absorption dynamique. Dans la FIG. 4.4 nous comparons les spectres de puissance obtenus avec des calculs TDLDA à leurs équivalents semi-classiques Vlasov-LDA. Pour donner un sens physique à cette comparaison, nous utilisons pour les calculs semi-classiques les structures semi-classiques (voir section 4.2.1). Comme ces structures ne se différencient que très légèrement des structures quantiques, la comparaison garde toute sa validité. En plus elle a l'avantage d'utiliser des agrégats "auto-consistents", c'est-à-dire, avec une configuration ionique et électronique en équilibre. A nouveau, les résultats sont convaincants. La forme générale des spectres de puissance est parfaitement bien reproduite dans les calculs Vlasov-LDA. Dans le cas de Na_{41}^+, le spectre TDLDA montre une structure fragmentée avec deux pics[†]. En effet, on constate un couplage entre le pic de résonance du plasmon et une excitation particule-trou proche en énergie. La fragmentation a une origine purement quantique et ne peut donc pas apparaître dans un spectre semi-classique. Pour comparer les deux spectres, nous devons calculer l'énergie moyenne pondérée des deux pics quantiques, puis comparer cette valeur (2.78 eV) à la valeur du pic du calcul Vlasov-LDA (2.84 eV). Nous voyons donc que le spectre semi-classique correspond parfaitement au spectre

[†]On observe normalement aussi une fragmentation dans le pic de l'agrégat Na_9^+ mais celle-ci est supprimée ici à cause de la symétrie cylindrique du modèle TDLDA.

TDLDA. Il semble même reproduire une trace du plasmon de volume (petit pic à 5 eV).

La dernière colonne du tableau 4.2 regroupe les énergies du pic plasmon de Mie pour les deux modèles. L'accord est très satisfaisant, confirmant la validité de l'approche semi-classique même dans un régime de dynamique linéaire. Ceci fournit un point de départ solide pour les comparaisons TDLDA et Vlasov-LDA dans le domaine non-linéaire. Il faut souligner ce point très important. En effet, dans le cas d'une excitation laser femtoseconde de durée moyenne ($t \simeq 200$ fs), si l'état fondamental initial (structure ionique et propriétés optiques) des agrégats diffèrent sensiblement d'un modèle à une autre, les agrégats peuvent évoluer de manière très différente et atteindre des états finals très différents.

Nous pouvons donc conclure que notre paramétrisation du pseudo-potentiel ionique proposée dans la section précédente, permet de retrouver pour le formalisme semi-classique les bonnes propriétés électroniques et ioniques des agrégats de sodium. En particulier, la description de l'état fondamental de l'agrégat est suffisamment précise pour fournir un état initial comparable au modèle TDLDA pour la dynamique ionique et électronique.

4.3 Exemples de la dynamique ionique sur un temps long

Nous allons maintenant nous intéresser au mouvement ionique couplé à la dynamique électronique et démontrer la capacité de VUU-LDA à décrire correctement une *dynamique moléculaire non-adiabatique* sur un temps très long (2000 femtosecondes). Avant tout nous allons vérifier si la réponse ionique à une petite perturbation est reproduite correctement dans le formalisme semi-classique. Nous choisissons pour cela une excitation qui ne porte que sur les degrés de liberté ioniques. Prenons l'exemple de l'agrégat Na_{41}^+. La perturbation ionique consiste à écarter initialement l'ion "1" d'une distance dz par rapport à sa position d'équilibre le long de l'axe de symétrie, puis de laisser le système évoluer librement (voir Fig. 4.5). Ce type d'excitation artificielle fournit un moyen simple pour sonder la dynamique ionique et accéder aux temps caractéristiques de la réponse ionique. Nous proposons donc de suivre ici, en temps réel, la dynamique ionique de l'agrégat Na_9^+ et de comparer les temps caractéristiques à ceux donnés par un calcul quantique équivalent. Pour le calcul VUU-LDA on utilise bien sûr la structure semi-classique (voir Fig. 4.2).

Dans la Fig. 4.5, nous traçons en fonction du temps l'énergie cinétique E_k^1 de l'ion perturbé, l'énergie cinétique totale $E_k = \sum_{i=1}^{9} \mathbf{p}_i^2/2M$ et le moment quadru-

dz (a_0)	+0.5	−0.5	+1	−1
τ^{TDLDA} (fs)	83	90	78	90
τ^{VUU} (fs)	80	88	75	92

TAB. 4.3 – Temps typiques du quart de la période de l'ion perturbé

polaire Q_2 (eq. 4.1) de la distribution des moments ioniques. Cette dernière décrit en particulier l'anisotropie de la distribution des vitesses ioniques. Après un certain temps (de l'ordre de 130 fs), l'ion excité se couple aux autres ions et transfère une partie de son énergie aux autres degrés de liberté ioniques. La mesure de la période d'oscillation de l'ion "1" permet d'estimer la force de rappel qui lui est appliquée, et de ce fait la force de liaison de l'ion. Comme le mouvement de l'ion perturbé est rapidement affecté par la présence des autres ions, nous allons limiter la mesure de la période au premier quart de l'oscillation, caractérisée par l'augmentation de l'énergie cinétique E_k^1.

Le petit tableau 4.3 résume les temps caractéristiques τ correspondant au quart de la période de l'oscillation de l'ion perturbé, et ceci pour quatre valeurs de dz différentes. La comparaison entre τ^{TDLDA} et τ^{VUU}, pour les différents cas de figures, conduit à un très bon accord entre le modèle semi-classique et le modèle quantique. L'erreur relative est de l'ordre de 4% dans le pire des cas. Ceci implique que la réponse ionique à une telle perturbation, et donc les forces agissant sur l'ion "1", sont les mêmes dans les deux modèles. La thermalisation ionique est atteinte quand les observables commencent à fluctuer autour de leur valeur d'équilibre asymptotique. Dans notre cas avec 9 ions, les fluctuations demeurent cependant assez importantes et il est difficile de donner un temps définitif pour la thermalisation. Pour vérifier la stabilité numérique, nous avons aussi regardé quelques observables électroniques. Celles-ci se sont avérées avoir des comportements très similaires dans les deux approches. En particulier, après 600 femtosecondes, il n'y avait toujours pas d'émission spécieuse de pseudo-particules et les oscillations dipolaires étaient extrêmement faibles. Enfin, la statistique de la distribution électronique à la fin de la dynamique était toujours de type fermionique.

Nous disposons donc d'un modèle capable de décrire avec une précision satisfaisante la dynamique moléculaire *non-adiabatique* d'un agrégat métallique. Un excellent test pour vérifier la stabilité numérique de la dynamique ionique du modèle VUU-LDA, consiste à suivre un petit agrégat ayant une température ionique de 50 K sur un temps extrêmement long, par exemple 2 picosecondes. Nous exami-

nons aussi bien les degrés de liberté ioniques qu'électroniques. Le calcul utilise 2000 pseudo-particules Gaussiennes par électrons, ayant une largeur $\sigma_r = 1.7$ a_0. Les électrons sont comme toujours initialement dans leur état fondamental. Dans la FIG. 4.6 nous montrons de haut en bas l'énergie cinétique totale des ions, les positions des ions projetées sur l'axe Oz ainsi que l'énergie totale. Moyennant les fluctuations, l'énergie cinétique ionique totale E_{cin} reste sensiblement constante. En particulier, la structure en $\{144\}$ (voir FIG. 4.2) est bien conservée au cours du temps. Du côté des électrons, la conservation de l'énergie totale ainsi que l'absence d'émission électronique indiquent clairement que la stabilité numérique est garantie sur un temps bien plus long que nécessaire à l'étude de l'explosion coulombienne d'agrégats métalliques. Ainsi, l'équation VUU-LDA est un formalisme particulièrement robuste et performant qui autorise une dynamique moléculaire sur un temps long et qui, de plus, inclut *des corrélations dynamiques* sous forme de collisions électron-électron. Comparé à d'autres méthode semi-classiques comme le modèle Thomas-Fermi étendu, qui donne une dynamiques moléculaires en approximation Born-Oppenheimer, le modèle VUU n'est pas limitée à une description des électrons à l'état fondamental mais peu aussi bien décrire un système hors équilibre et atteindre un équilibre thermique. C'est la première fois à notre connaissance que ce type de physique est réalisable pour des systèmes fermioniques denses à N-corps, comme les agrégats métalliques.

4.4 Comparaison entre la dissipation électron-ion et électron-électron

Nous allons maintenant explorer l'influence des corrélations dynamiques sur la réponse optique non-linéaire dans les agrégats métalliques. Pour mettre en évidence l'impact des collisions électron-électron sur la dynamique électronique non-linéaire, nous comparons les spectres de puissance Vlasov-LDA à des spectres VUU-LDA. Dans le cas du jellium, des comparaisons entre les deux modèles ont déjà été réalisées [73]. Un exemple d'une comparaison de spectres de puissance entre Vlasov et VUU, dans le cas de Na_9^+, est présenté dans la cadre inférieur intitulé "jellium" de la FIG. 4.7. L'énergie d'excitation dipolaire est dans les deux cas de l'ordre de 7.5 eV, bien au-delà du régime linéaire. Comme prévu, l'effet principal du terme de collision de VUU est d'introduire de la dissipation. Cette dissipation provoque un élargissement du pic plasmon de Mie. Si ce phénomène est négligeable à basse énergie (régime linéaire) où presque toutes les collisions sont interdites par le terme de blocage de Pauli, la dissipation augmente fortement avec l'énergie d'excitation.

Le but ici, est d'étendre la même discussion au cas d'un fond ionique discret. Les ions ne sont maintenant plus représentés par un fond ionique uniforme, mais par les pseudo-potentiels de la section 4.1.2. Dans la partie supérieure notée "Ions" de la FIG. 4.7 nous voyons que le calcul VUU donne de nouveau un pic plus large et donc une dissipation électronique plus importante que le calcul de champ moyen pur. Un aspect intéressant ici est d'analyser le rôle joué par les degrés de liberté ioniques. On peut aussi se demander si la dissipation électron-ion l'emporte sur la dissipation électron-électron comme dans les solides à faible excitation [62]. Une manière simple d'évaluer le poids de chacune est de comparer le spectre de puissance d'un calcul Vlasov avec un fond ionique uniforme **i)** à un spectre Vlasov avec fond ionique discret et **ii)** à un spectre VUU avec un fond ionique uniforme. La première comparaison donne la dissipation électron-ion, la deuxième comparaison permet d'évaluer la dissipation électron-électron (bas de la FIG. 4.7). Pour avoir une comparaison réaliste, nous utilisons un jellium "doux" [63] ayant la même déformation octupolaire que notre configuration ionique. Comme nous pouvons l'observer sur le bas de la FIG. 4.7, les spectres de puissance des deux calculs Vlasov sont très similaires, affichant en particulier le même bruit de fond. Le calcul VUU + jellium, par contre, élargit considérablement le pic plasmon. Ceci montre que le mécanisme de dissipation dominant est effectivement dû aux collisions électron-électron et qu'un traitement explicite des ions n'altère pas la figure de dissipation.

4.5 Remarques et conclusions

Ce chapitre à été consacré à l'ajustement du paramètre libre σ_r, ainsi des coefficients du pseudo-potentiel ionique, afin d'obtenir une dynamique électronique et ionique comparable à celle donnée par le modèle TDLDA. La valeur de σ_r a été ajustée sur la réponse optique de l'agrégat, les paramètres du pseudo-potentiel sont choisis de manière à reproduire les valeurs correctes de l'énergie du plasmon de Mie, l'énergie de liaison et l'écart quadratique moyen de la structure ionique. Nous avons vérifié que les structures ioniques quantiques étaient bien conservées dans le modèle semi-classique. De même, nous nous sommes assurés que l'énergie d'ionisation était bien reproduite dans le modèle VUU-LDA.

Ensuite, nous avons fait quelques tests de la dynamiques ioniques et vérifié en particulier sa stabilité et sa réponse à une perturbation ionique. Après ces tests, nous pouvons conclure que le modèle VUU-LDA permet de faire de la dynamique moléculaire non-adiabatique, incluant de plus des corrélations dynamiques sous forme d'un noyau de collisions.

Enfin, nous avons vérifié que la réponse optique n'est pas modifiée lorsqu'on

passe d'un fond ionique uniforme (jellium) à un fond ionique discret. De même, nous avons montré que, dans un régime non-linéaire, la dissipation introduite par les collisions électron-électron est plus importante que la dissipation engendrée par les collisions électron-ion.

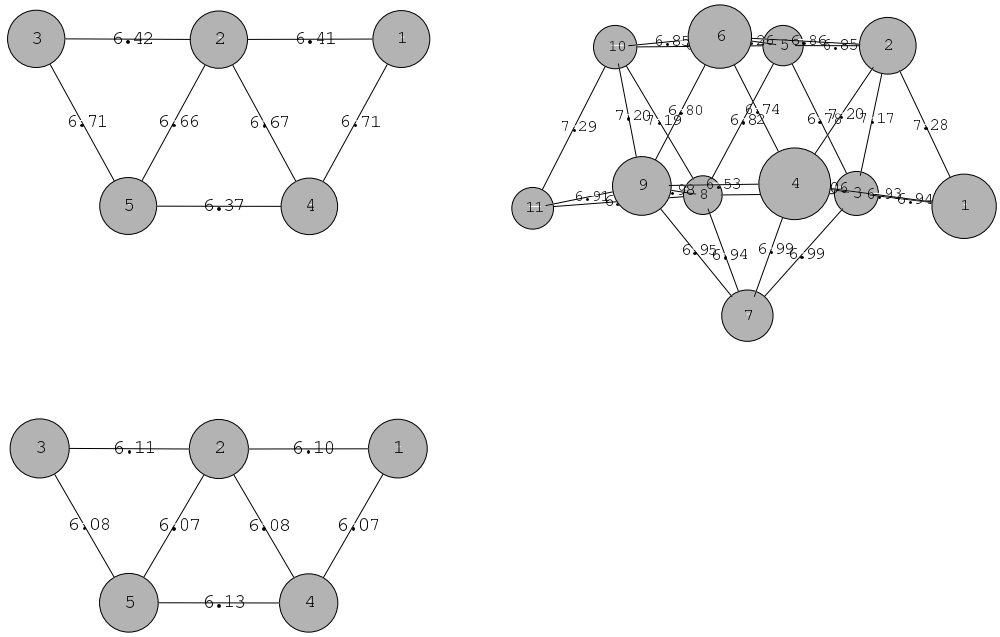


FIG. 4.3 – Configuration ioniques semi-classiques de petits agrégats non magiques Na_5^+ et Na_{11}^+. En haut, la structure quantique, obtenue par le modèle CAPS-TDLDA (modèle 2D à symétrie cylindrique), en bas, la structure semi-classique correspondante

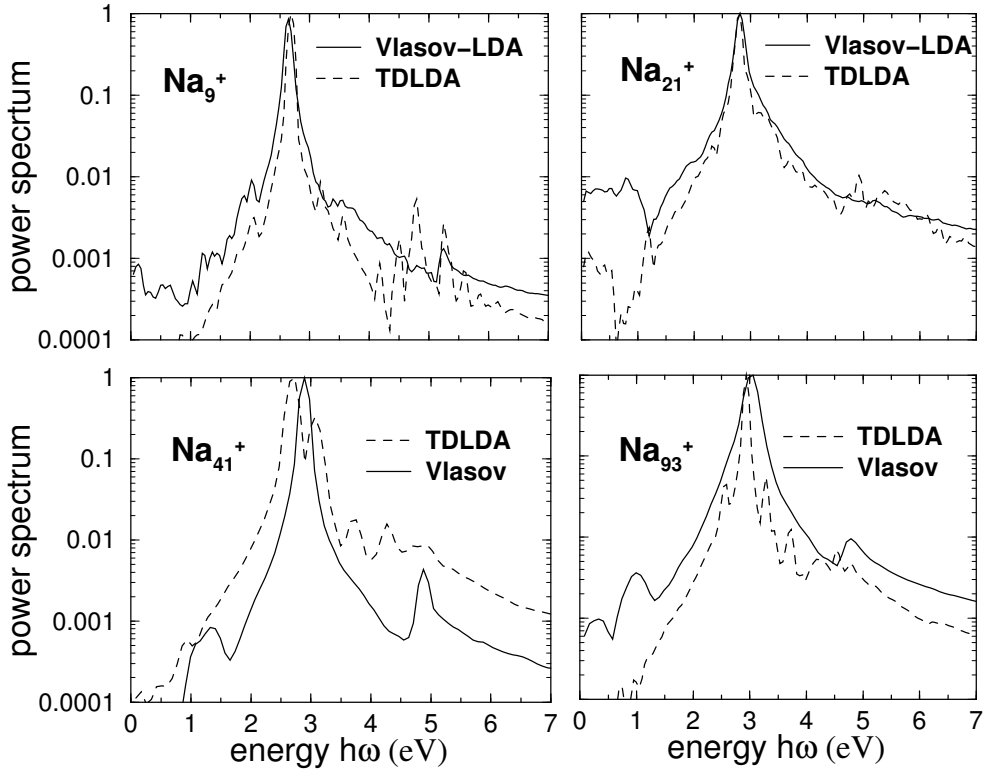


FIG. 4.4 – Comparaison de spectres de puissance entre TDLDA et Vlasov-LDA.

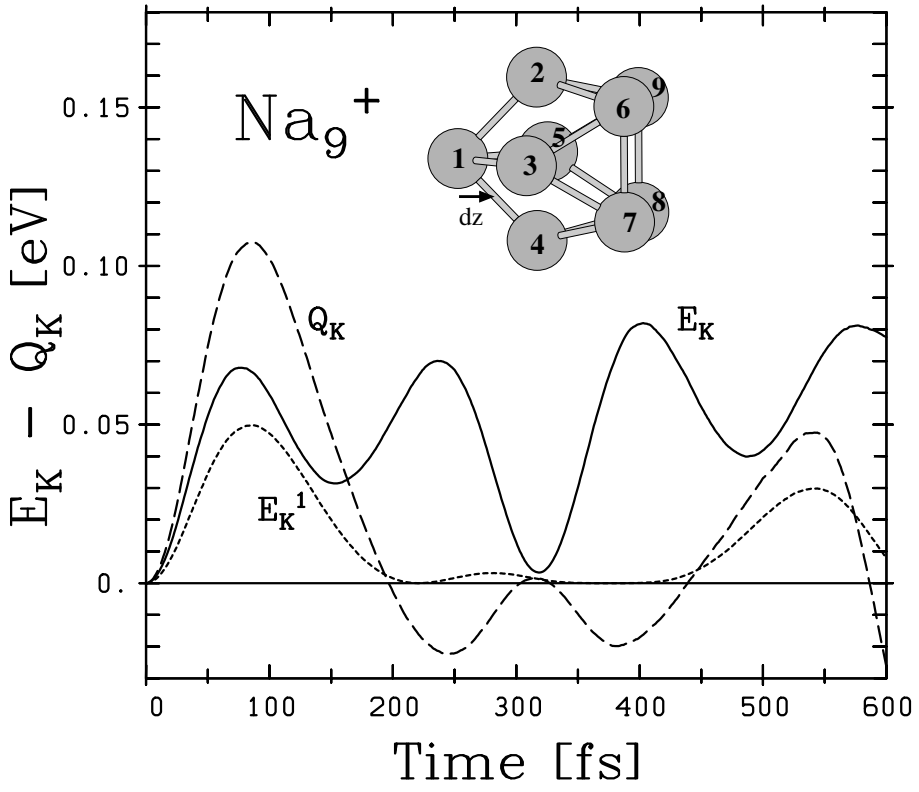


FIG. 4.5 – Exemple d'une excitation ionique : Ici on a représenté l'énergie cinétique ionique totale de l'agrégat (trait plein), l'énergie cinétique de l'ion écarté (trait en pointillés) et le moment quadrupolaire de l'énergie cinétique (trait en tirets) le tout en fonction du temps.

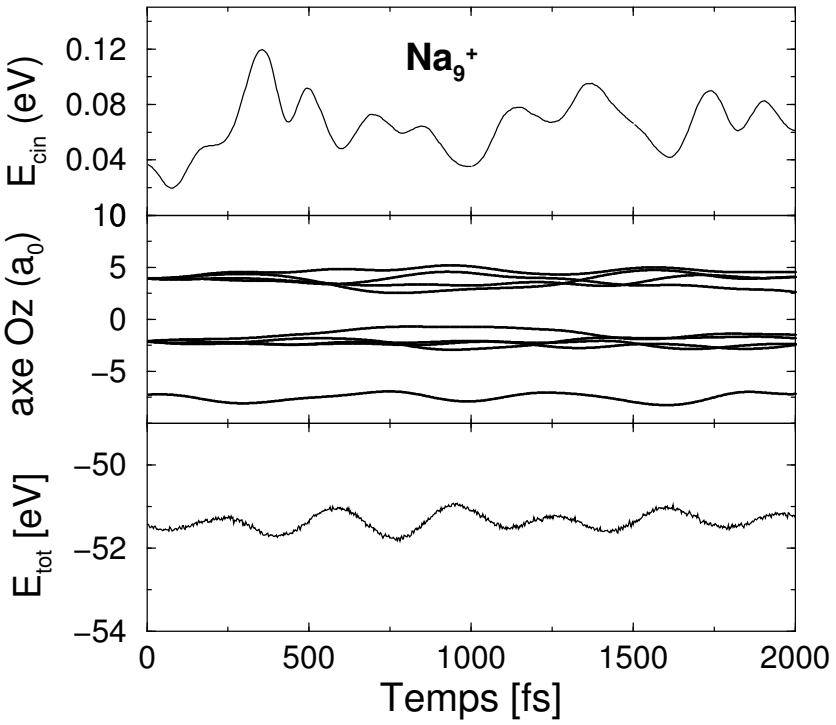


FIG. 4.6 – Dynamique ionique d'un agrégat Na_9^+ ayant initialement une température ionique de 50 K (0.04 eV) sur un temps très long (2 ps). De haut en bas : énergie cinétique ionique totale E_{cin} ; positions des ions projetées sur l'axe Oz ; énergie totale E_{tot}. Moyennant les fluctuations, la conservation des énergies E_{cin} et E_{tot} est satisfaisante. En particulier, la structure en $\{144\}$ est bien conservée tout le long de la dynamique.

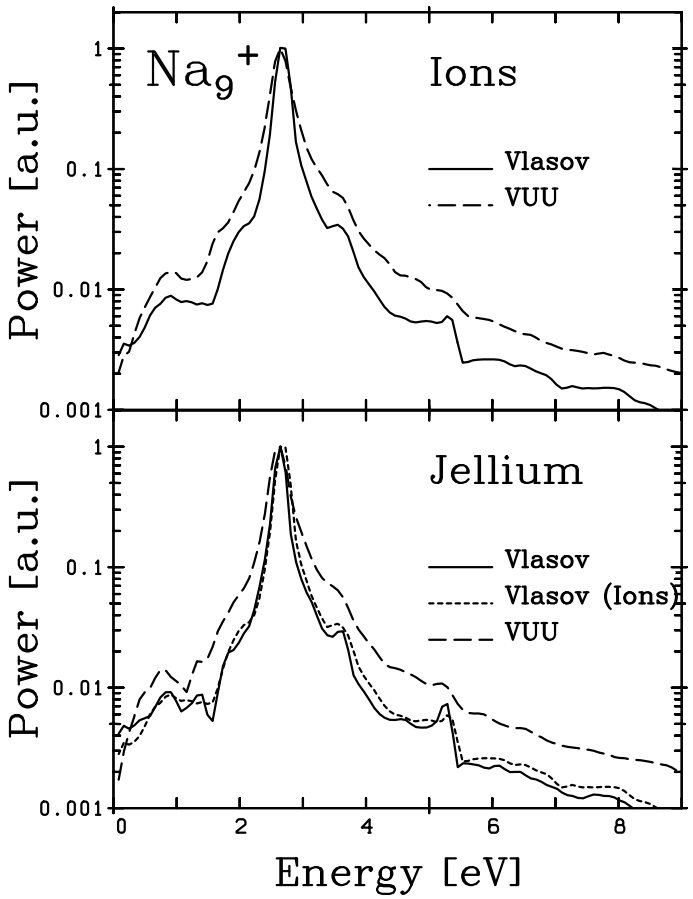


FIG. 4.7 – *Cadre supérieur* : Mise en évidence de la dissipation électronique due aux collisions électron-électron. *Cadre inférieure* : Dissipation électron-ion versus électron-électron. La comparaison de la largeur du pic à mi-hauteur des différents calculs VUU-Jellium, Vlasov-Jellium, Vlasov-Ions montre que, dans ce cas, la dissipation électron-électron est dominante.

Chapitre 5

Effets des collisions à deux corps sur la dynamique électronique et ionique

Sommaire

5.1 Interaction avec le laser 83
5.1.1 La réponse optique 85
5.1.2 L'émission électronique 87
5.2 Pulse court 90
5.2.1 L'ionisation 91
5.2.2 Dépôt d'énergie intrinsèque thermique 94
5.2.3 Distribution angulaire des électrons émis 98
5.3 Pulse long : Dynamique moléculaire non-adiabatique . 102
5.3.1 Réponse d'un agrégat à une excitation laser 104
5.3.2 Cas de la double résonance 106
5.3.3 Cas hors résonance 108
5.4 Remarques et conclusions 109

5.1 Interaction avec le laser

Dans ce chapitre, nous allons étudier la réponse électronique et ionique d'un agrégat métallique soumis à une excitation laser femtoseconde. Le laser est une source particulièrement intéressante car il permet de sonder finement la matière. On peut en effet observer des comportements dynamiques très différents en faisant varier les différents paramètres du laser, à savoir sa longueur, son intensité

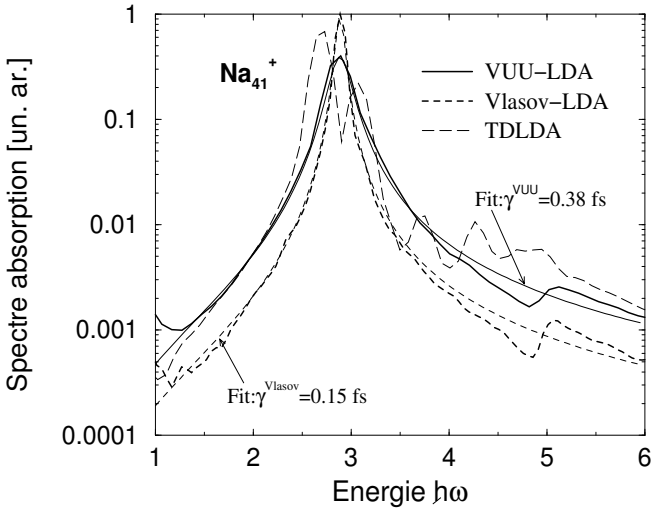


FIG. 5.1 – Spectre d'absorption de Na_{41}^{+} pour une excitation de 1.2 eV. La courbe en trait continu correspond au calcul Vlasov-LDA. Le spectre est parfaitement reproduit par la relation (eq. 5.8) avec $\hbar\gamma^{\mathrm{Vlasov}} = 0.1$ eV ($1/\gamma^{\mathrm{Vlasov}} = 6.7$ fs) (courbe en traits tirets fins). La courbe en traits tirets gras provient d'un calcul VUU-LDA. Ici, l'ajustement donne $\hbar\gamma^{\mathrm{VUU}} = 0.25$ eV ($1/\gamma^{\mathrm{VUU}} = 2.7$ fs) (courbe en pointillés fins)

et la durée du pulse. En ce qui concerne les agrégats métalliques, la présence d'un pic de photo-absorption géant implique que la fréquence du laser joue un rôle primordial dans la dynamique électronique.

5.1.1 La réponse optique

La réponse optique d'un agrégat à une excitation laser peut qualitativement être expliquée à l'aide du modèle de Drude. Ce modèle classique simple donne la section efficace d'absorption dynamique d'un diélectrique en fonction d'un champ extérieur harmonique dépendant du temps seulement. Multipliée par le flux Φ de photons (nombre de photons traversant une surface par unité de temps), la section efficace d'absorption permet de donner la probabilité par unité de temps d'absorber un photon. Ici, comme l'extension spatiale de l'agrégat est très petite devant la longueur d'onde typique du laser (500 nm), l'agrégat ne ressent pratiquement que les effets d'un champ électrique uniforme. On peut alors remplacer le champ laser par son approximation dipolaire $\mathbf{E}_0 \sin(\omega t - \mathbf{kr}) \simeq \mathbf{E}_0 \sin(\omega t)$.

Pour obtenir la section efficace d'absorption nous considérons l'équation de mouvement d'un électron lié et amorti soumis à une force extérieure harmonique $q\mathbf{E}_0 \exp(i\omega t)$

$$\ddot{\mathbf{x}} + \gamma \dot{\mathbf{x}} + \omega_0^2 \mathbf{x} = \frac{q}{m} \mathbf{E}_0 \exp(i\omega t) \quad , \tag{5.1}$$

où ω_0 représente la pulsation propre de l'électron et γ le taux de dissipation. En injectant la solution de l'équation différentielle dans l'équation liant la polarisation $\mathbf{P} = \rho q \mathbf{x}$ au champ extérieur

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}_0 \quad , \tag{5.2}$$

nous trouvons l'expression pour la susceptibilité électrique complexe d'un gaz d'électrons de densité ρ dans un métal

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \quad , \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 \rho}{m} \quad , \tag{5.3}$$

Les causes de la friction représentées par le coefficient γ peuvent être diverses (Bremsstrahlung, l'amortissement de Landau, processus de collisions ...). Le coefficient de friction γ s'écrit alors comme la somme des coefficients représentant les différents processus de dissipation. Dans notre cas, les principaux mécanismes d'amortissement sont les collisions électron-électron $\gamma_{\text{e-e}}$, l'amortissement de Landau γ_{LD} et les collisions électron-ion $\gamma_{\text{e-i}}$. Dans le cas d'une résolution numérique avec un nombre fini de pseudo-particules il faut aussi, en toute rigueur, ajouter la

dissipation artificielle pseudo-particulaire caractérisée par $\gamma_{\rm pp}$. Nous obtenons alors pour les modèles Vlasov-LDA et VUU-LDA respectivement

$$\gamma^{\rm Vlasov} = \gamma_{\rm LD} + \gamma_{\rm e\text{-}i} + (\gamma_{\rm pp}) \tag{5.4}$$

$$\gamma^{\rm VUU} = \gamma_{\rm LD} + \gamma_{\rm e\text{-}i} + (\gamma_{\rm pp}) + \gamma_{\rm e\text{-}e} \quad . \tag{5.5}$$

Nous supposons ici que les différents coefficients sont indépendant de la fréquence laser. Dans le cas d'un métal, les électrons de valence sont faiblement liés à leur noyau et on peut en première approximation négliger leur pulsation propre ω_0. En utilisant le théorème optique qui lie la section efficace de photo-absorption $\sigma(\omega)$ à la polarisation $\alpha(\omega)$ d'un corps ainsi que la relation de Clausius Mossotti qui donne la polarisabilité dynamique d'un corps sphérique de rayon R en fonction de la susceptibilité diélectrique χ

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c}\Im\mathrm{m}\,\alpha(\omega) \tag{5.6}$$

$$\alpha(\omega) = R^3\frac{\chi(\omega)}{3+\chi(\omega)} \tag{5.7}$$

nous obtenons, pour la section efficace de photo-absorption d'une sphère métallique de rayon R et de densité électronique ρ, la relation suivante

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\rm max}\frac{\gamma^2\omega^2}{(\omega^2-\omega_p^2/3)^2+\omega^2\gamma^2}, \quad \omega_{\rm Mie} = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{3}-\gamma^2}, \quad \sigma_{\rm max} = \frac{\omega_p^2}{\gamma}\frac{R^3}{3c} \tag{5.8}$$

où $\omega_p^2 = 4\pi e^2\rho/m$ représente la fréquence plasmon de volume et $\omega_{\rm Mie}$ la fréquence de résonance. En général on peut négliger γ^2 devant ω_p^2, la fréquence de résonance pour une sphère métallique est alors donnée par $\omega_{\rm Mie} = \omega_p/\sqrt{3}$. Quand la fréquence du laser est égale à la fréquence de résonance, l'absorption atteint sa valeur maximale

$$\sigma(\omega_{\rm Mie}) = \sigma_{\rm max} \quad .$$

Comme $\sigma_{\rm max}$ est inversement proportionnelle au taux de friction γ, le modèle prévoit qu'à la résonance, l'amplitude de la réponse dipolaire diminue sensiblement avec le taux de dissipation (cf. Fig. 5.1).

En dehors de la résonance, l'absorption diminue rapidement quand l'écart $|\omega^2 - \omega_{\rm Mie}^2|$ augmente. La mi-hauteur du pic est obtenue pour $\omega = \omega_{\rm Mie}\pm\gamma/2$. La largeur du pic est donc liée à la dissipation qui affecte la réponse optique. Si la fréquence du laser est suffisamment éloignée de la fréquence de résonance, c'est-à-dire $(\omega^2-\omega_{\rm Mie}^2)^2 \gg \gamma^2\omega^2$, $\sigma(\omega)$ peut être approchée par l'expression suivante

$$\sigma(\omega) \simeq \frac{\omega_0^2 R^3}{3c}\frac{\omega^2\gamma}{(\omega^2-\omega_{\rm Mie}^2)^2} \quad . \tag{5.9}$$

On en déduit que, en dehors de la résonance, la section efficace d'absorption croît linéairement avec γ. Ainsi, selon la fréquence laser, une variation du taux de friction γ engendre des effets opposés.

La FIG. 5.1 montre deux spectres d'absorption de l'agrégat Na_{41}^{+} ; le premier représente un calcul Vlasov-LDA, le deuxième un calcul VUU-LDA. L'énergie d'excitation, sous forme d'un décalage du nuage électronique par rapport au fond ionique, était dans les deux cas 1.0 eV, suffisante pour activer le noyau de collision I_{UU}. Les deux spectres peuvent être ajustés par la relation (5.8) avec un taux $1/\gamma$ respectivement de 6.7 et 2.7 fs.

La comparaison entre les taux de dissipation $1/\gamma^{\mathrm{Vlasov}}$ et $1/\gamma^{\mathrm{VUU}}$ ainsi que leur courbe respective met clairement en évidence l'influence des collisions électron-électron sur la réponse optique. On remarque ainsi que, pour une énergie d'excitation de 1.0 eV, $\gamma_{\text{e-e}}$ est du même ordre que l'amortissement total du modèle Vlasov γ^{Vlasov} et que la dissipation due aux collisions électron-électron élargit considérablement le spectre d'absorption. Quand l'énergie d'excitation augmente, le noyau de collisions devient de plus en plus actif et on peut alors s'attendre à une forte modification du spectre d'absorption par rapport au spectre de champ moyen pur. En particulier, l'effet de la résonance devrait être moins marqué, tandis que l'absorption devrait être plus prononcée en dehors de la résonance.

Bien que ce modèle soit purement classique, il permet pourtant de bien rendre compte du comportement de la réponse optique dans les agrégats métalliques lors de l'interaction avec un champ laser. En particulier, il montre que l'effet des corrélations dynamiques devrait avoir un impact non-négligeable sur la réponse optique, que ce soit en résonance ou hors résonance (voir FIG. 5.1).

5.1.2 L'émission électronique

L'émission thermique. Lorsqu'un photon (d'énergie proche de la fréquence de Mie $\hbar\omega_{\mathrm{Mie}}$) est absorbé par un agrégat métallique, il crée une excitation plasmon. Ce mouvement collectif de la densité électronique est initialement amorti par le couplage du mode plasmon aux états 1-particule-trou (1ph). Comme ces états 1ph ont des modes propres différents, la cohérence initiale de ses oscillations est rapidement perdue et les oscillations sont vite déphasées. Dès que la cohérence des oscillations collectives des électrons est perdue, le plasmon se couple, via les collisions électron-électron, aux états 2ph. L'énergie du photon absorbée est alors rapidement transformée en énergie thermique. Les électrons thermalisés, ayant une énergie supérieure au potentiel d'ionisation I_p, peuvent ainsi s'échapper de l'agrégat. On parle alors d'émission ou d'évaporation thermique.

Le processus de l'émission spontanée d'électrons d'un corps chaud est un phénomène bien connu dans la physique des solides et est décrit par l'équation de Richardson-Dushman (effet thermoionique). Dans les agrégats, l'émission thermique est en concurrence avec d'autre processus de perte d'énergie comme l'évaporation d'atomes ou de fragments (dimères, trimères) ou la radiation du corps noir. L'émission thermique n'est observable que si les autres processus sont peu probables, comme dans le cas d'une énergie de dissociation élevée. Ainsi, l'émission thermique peut être observée dans les Fullerènes [86] ou les métaux ayant une température de fusion élevée. En revanche, le sodium a une énergie de dissociation faible. Par conséquent, le processus dominant de désexcitatinon d'un agrégat de sodium chaud est l'évaporation de fragments atomiques. Cependant, en utilisant des lasers femtoseconde, on peut faire apparaître de l'émission thermique. En effet, si suffisamment d'énergie est déposée dans un laps de temps suffisamment court, inférieur au temps caractéristique de la réponse ionique, le système va plutôt avoir tendance à se refroidir par émission thermique électronique. L'explication tient dans les temps caractéristiques des différents processus invoqués. Pendant une excitation laser femtoseconde, l'énergie absorbée par le plasmon est rapidement transférée aux degrés de liberté électroniques via la fragmentation de Landau et les collisions électron-électron. On obtient finalement après une dizaines de femtosecondes un système électronique fortement excité. Ainsi, tant que le temps caractéristique de couplage électron-ion est grand devant le temps caractéristique de thermalisation, le nuage électronique thermalisé est en déséquilibre avec le système ionique froid. Le système électronique se trouve alors dans un état de quasi-équilibre thermique. Les électrons ayant une énergie suffisante pour vaincre le potentiel d'ionisation peuvent alors s'échapper de l'agrégat. Le taux d'émission est donné par l'équation de Weisskopf [11], qui pour un petit agrégat métallique peut se mettre sous la forme [87]

$$\tau_{\text{evap}}^{-1} = \frac{2m}{\hbar^3\pi^2}\sigma_{\text{geo}}^{\text{corr}}\left(\frac{E_{\text{th}} - I_p}{a}\right)\exp\left(-I_p/\sqrt{\frac{E_{\text{th}} - I_p/2}{a}}\right), \quad a = \frac{\pi^2 N_e}{4E_F} \tag{5.10}$$

où la section efficace $\sigma_{\text{geo}}^{\text{corr}}$ correspond à la section efficace géométrique (πR_0^2), corrigée par le potentiel à la surface $V(R_0) \simeq -e^2/R_0$ de l'agrégat

$$\sigma_{\text{geo}}^{\text{corr}} = \pi R_0^2\left(1 - V(R_0)\sqrt{\frac{a}{E_{\text{th}} - I_p}}\right) \quad . \tag{5.11}$$

Si la température T du nuage électronique thermalisé est petite devant la température de Fermi, alors l'énergie thermique est, en première approximation, proportionnelle au carré de la température, soit $E_{\text{th}} = a(k_B T)^2$. On peut alors exprimer l'équation (5.10) en fonction de la température $k_B T$. La FIG. 5.2 donne le

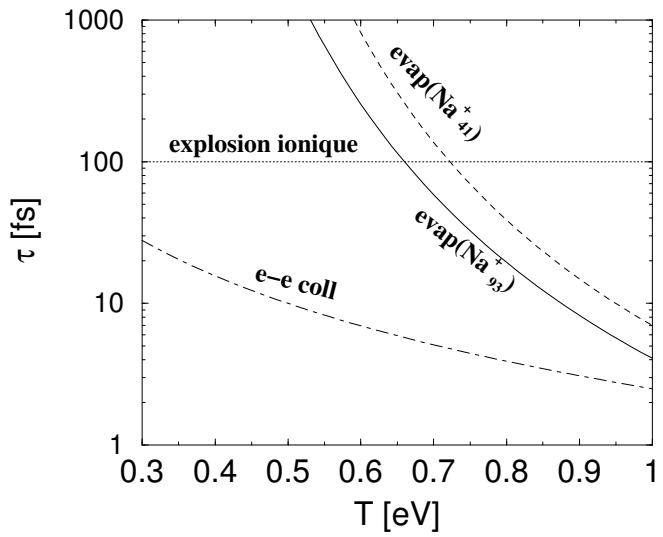


FIG. 5.2 – Temps caractéristiques de l'évaporation thermique pour l'agrégat Na_{41}^{+} et Na_{93}^{+} en fonction de la température k_BT. L'évaporation thermique devient notable si le nuage électronique est thermalisé à des températures élevés avant que ne commence l'explosion Coulombienne ($t < 100$ fs)

temps caractéristique d'évaporation thermique en fonction de la température pour les agrégats de sodium Na_{41}^{+} et Na_{93}^{+}.

L'émission directe. Quand l'intensité du laser dépasse une certaine valeur, l'émission thermique peut être masquée par l'émission directe (émission de photo-électrons). Celle-ci est souvent très violente et se fait sur un temps très court. Si on passe à une image quantique, l'émission directe correspond au processus suivant : lorsqu'un électron absorbe un photon, il passe à un état excité. Si l'énergie du photon était suffisante pour atteindre le continuum, l'électron quitte l'agrégat, sinon il peut soit relaxer vers un état plus bas, en émettant un photon, soit absorber un deuxième photon et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ait assez d'énergie pour quitter le système. De même, dans le cas où les photons sont absorbés par le plasmon, leur énergie $N\hbar\omega$, où N est le nombre de photons absorbés, est rapidement transférée à un seul électron. Si son énergie est alors suffisante pour vaincre le potentiel d'ionisation, il va s'échapper de l'agrégat avec une énergie cinétique qui est la somme de l'énergie des photons et de son énergie initiale. Dans notre étude, l'énergie des photons ($\hbar\omega < 3.7$ eV) n'est pas suffisante pour que l'électron puisse atteindre le continuum par l'absorption d'un seul électron. L'émission directe est donc liée à

une absorption multi-photonique, respectivement excitation multi-plasmon ou plus précisément, dans une image semi-classique, à l'amplitude dipolaire électronique. Ainsi, selon le modèle de Drude, elle devrait être particulièrement marquée dans le cas de la résonance.

5.2 Pulse court

Après avoir introduit quelques concepts utiles pour simplifier les discussions suivantes, nous allons, dans une première partie, étudier l'effet des collisions électron-électron sur l'énergie absorbée (2.52) dans les agrégats. En particulier, nous regarderons en fonction du modèle les proportions dans lesquelles l'énergie absorbée est transférée aux deux observables suivantes :

1. *l'énergie intrinsèque* E_{th}, correspondant à l'énergie d'excitation du nuage électronique. Si le nuage électronique est thermalisé, l'énergie intrinsèque E_{th} peut être liée à la température électronique T. On peut alors identifier l'énergie intrinsèque à l'énergie thermique qui, pour $k_B T \ll E_F$, est donnée par la relation (2.55).

2. *l'énergie libérée* E_{lib} égale à l'énergie d'ionisation de N électrons (énergie nécessaire pour libérer N électrons) plus N fois l'énergie cinétique moyenne des N électrons émis $E_{\text{lib}} = I_p^+ + I_p^{2+} + \ldots I_p^{(N-1)+} + N\langle E_{cin}\rangle$

Dans une deuxième partie, nous allons examiner plus en détail l'émission électronique, qui est une source d'information très riche, capable de renseigner (bien que de manière indirecte) sur les mécanismes qui interviennent dans le dépôt d'énergie. L'émission électronique peut être caractérisée à l'aide des observables suivantes :

1. l'ionisation (nombre d'électrons émis),

2. l'énergie cinétique moyenne des électrons émis,

3. et enfin la distribution angulaire des électrons émis.

Nous allons voir, que ces observables diffèrent considérablement selon qu'on prend en compte on non les corrélations dynamiques via les collisions électron-électron. Les résultats obtenus par le modèle VUU-LDA pourront ainsi être comparés aux résultats expérimentaux, ce qui permettrait de valider ou de rejeter le modèle VUU-LDA ainsi que de déterminer si les collisions électron-électron jouent un rôle essentiel dans la dynamique électronique et ionique d'un agrégat métallique soumis à une excitation laser intense.

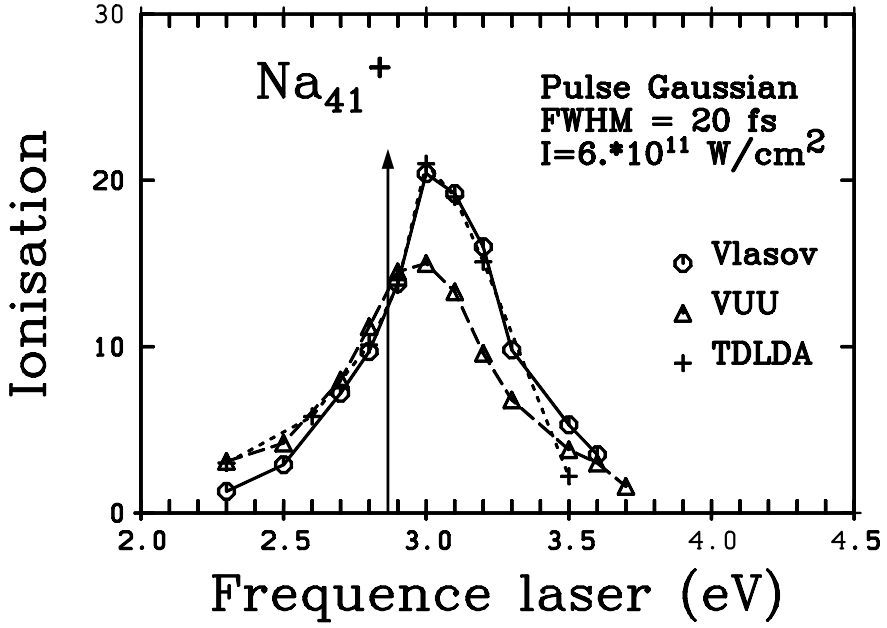


FIG. 5.3 – Emission électronique en fonction de la fréquence laser. Mise en évidence de l'effet des corrélations dynamiques sur le spectre d'émission. La flèche indique l'énergie (2,88 eV) du plasmon de Mie de l'agrégat Na_{41}^{+}

5.2.1 L'ionisation

Dans un premier temps, nous limitons notre étude à la dynamique électronique seule. Nous utilisons une source d'excitation suffisamment courte pour que le mouvement ionique ne puisse pas "interférer" avec la réponse optique, quelque soit l'état de charge atteint. Nous considérons ici un pulse laser intense capable d'amener le système dans la gamme des hautes énergies, qui correspond au domaine où la description semi-classique est bien applicable. Nous étudions ici l'ionisation en fonction de la fréquence laser pour une intensité crête fixée à $6 \cdot 10^{11}$ W/cm^2 et un pulse d'enveloppe temporelle gaussienne de 20 fs. Nous reportons sur la FIG. 5.3 l'ionisation "asymptotique", qui dans les calculs Vlasov-LDA et TDLDA est atteinte au plus tard quelques femtosecondes après l'extinction du pulse, correspondant à la duré de vie du plasmon, car l'émission directe n'a lieu que pendant le pulse laser. Notons que pour ces pulses très courts, et malgré l'état de charge élevé atteint dans certain cas, les ions commencent tout juste à bouger à cet instant et n'ont donc pas interféré avec la réponse électronique.

Dans les calculs VUU, il est plus difficile de déterminer l'ionisation finale. En

effet, les collisions thermalisent le nuage électronique, qui peut alors atteindre des températures élevées. Ainsi l'évaporation thermique, non présente dans les calculs de champ moyen pur, s'ajoute à l'émission directe. Selon la température et l'état de charge de l'agrégat, l'évaporation électronique peut se faire sur un temps très long (cf. eq. 5.10). Heureusement, dans la plus part des cas l'évaporation thermique est arrêtée par l'expansion ionique, qui refroidit le nuage électronique. Ainsi le temps nécessaire pour atteindre l'ionisation finale est lié à la réponse ionique, laquelle peut, dans certains cas où l'ionisation est faible, durer au-delà des 200 fs.

Comme l'agrégat métallique possède un pic de résonance très prononcé, il faut s'attendre, d'après le modèle de Drude, à une réponse optique du système plus franche autour de la résonance. La variation de l'ionisation finale en fonction de la fréquence laser devrait donc porter la signature du spectre de puissance. Ce phénomène a déjà été confirmé dans des études précédentes, basées sur le formalisme TDLDA [70]. Nous montrons ici sur la Fig. 5.3 que la même physique peut être reproduite qualitativement et quantitativement dans le cas semi-classique. Cependant, le point clef ici est la comparaison entre les modèles VUU-LDA et Vlasov-LDA. Elle permet de mettre en évidence l'influence des collisions électron-électron sur l'émission en fonction du régime dynamique considéré.

Notons d'abord que les calculs TDLDA et Vlasov-LDA s'accordent très bien. C'est seulement près de la queue de la distribution qu'une tendance différente est identifiable. En particulier, à 3.5 eV la distribution Vlasov-LDA s'élargit un peu, signe que la fragmentation de Landau est plus importante dans le cas semi-classique ou inversement que la fragmentation de Landau est inhibée par la structure en couches en TDLDA. Ceci n'a rien de surprenant car l'agrégat Na_{41}^{+} est juste à la transition entre une fragmentation inhibée comme dans Na_{9}^{+} et une forte fragmentation propre aux agrégats de taille $N \gtrsim 100$ [66]. Un deuxième léger écart entre Vlasov-LDA et TDLDA apparaît en dessous de 2.5 eV. Ce désaccord dans la queue de la courbe (Fig. 5.3) peut être expliqué par le spectre d'absorption, qui, autour de ces énergies, peut se différencier d'un ordre de grandeur.

En revanche, les résultats des calculs VUU-LDA se différencient nettement de l'approche de champ moyen pur. L'effet dominant du terme I_{UU} est de diminuer le pic autour de l'énergie de la résonance. Ceci est dû aux collisions électron-électron, qui augmente le taux de dissipation et amortissent ainsi l'effet de la résonance, conformément aux prédiction du modèle de Drude (5.8).

En même temps, la largeur à mi-hauteur du pic augmente de l'ordre de 50 %, de 0.5 eV pour Vlasov-LDA à 0.75 eV pour VUU-LDA, ce qui signifie que l'amortissement dû aux électrons est comparable à l'amortissement de Landau. En revanche, l'ionisation est renforcée dans les queues de la distribution, particulièrement du

côté des basses fréquences. Cette différence s'explique par l'évaporation thermique, présente dans VUU et qui peut être du même ordre que l'émission directe dans un régime hors résonance (cf section 5.2.2).

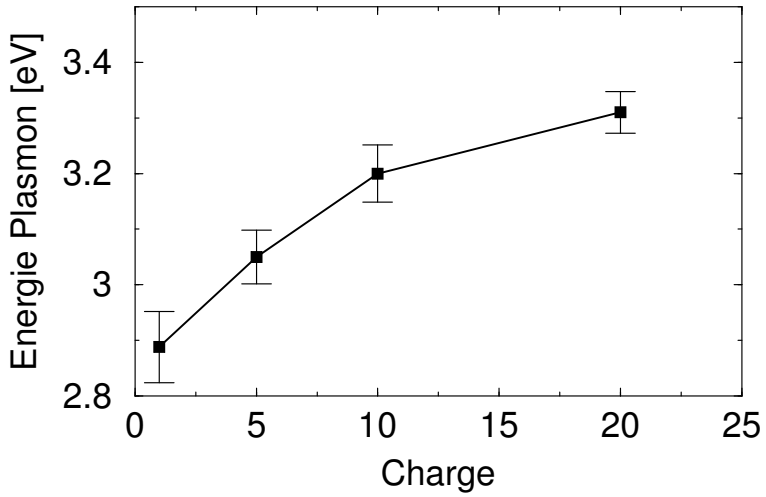


FIG. 5.4 – Variation de l'énergie plasmon $\hbar\omega_{\text{Mie}}$ d'un agrégat Na_{41}^{+} en fonction de la charge. Les barres d'erreur représentent la largeur du pic à mi-hauteur, c'est-à-dire le taux de dissipation $\hbar\gamma$. Résultats semi-classiques calculés avec le modèle Vlasov-LDA.

Enfin, notons le décalage du pic de l'ionisation par rapport au pic de résonance plasmon $\simeq$ 2.8 eV. Ce décalage de 0.2 eV vers les hautes énergies est dû à l'influence de l'ionisation sur l'énergie du pic de résonance. En effet, au fur et à mesure que l'agrégat se charge, le potentiel total se "creuse", confinant les électrons restants dans un espace plus petit. Ceci engendre une augmentantion de la densité électronique et donc de la force de rappel entre le nuage électronique et le fond ionique, ce qui se manifeste par une augmentation de la fréquence du plasmon de Mie ($\omega_{\text{Mie}}^2 = \rho\frac{4\pi e^2}{3m}$). D'autre part, lorsque le potentiel devient plus profond, sa forme s'approche de celle d'un oscillateur harmonique. On observe alors, une diminution de l'amortissement de Landau, analogue au cas quantique [67], et donc des pic de résonance plus étroit. Le décalage du pic de la résonance de Mie vers le bleu ainsi que la diminution de sa largeur en fonction de la charge peuvent être observés sur la FIG. 5.4. Celle-ci représente l'énergie du pic plasmon de l'agrégat Na_{41} pour différents états de charge électronique Na_{41}^{+} Na_{41}^{+5} Na_{41}^{+10} et Na_{41}^{+20} (calcul Vlasov). Les barres d'erreurs indiquent la largeur du pic à mi-hauteur, c'est-à-dire la valeur $\hbar\gamma$. Ainsi, malgré une fréquence laser légèrement supérieure à la fréquence de résonance ini-

tiale, l'agrégat va pouvoir atteindre la résonance en émettant des électrons dans la phase initiale du pulse. Si le moment auquel il atteint la résonance coïncide avec le maximum du pulse laser, l'absorption d'énergie par unité de temps est maximale. De plus, comme à ce moment là l'agrégat est déjà fortement chargé, l'amortissement de Landau est plus faible, accentuant l'effet de la résonance. Il en découle que le maximum d'électrons émis est obtenu pour une fréquence laser de 3.05 eV et que les courbes d'ionisation de la FIG. 5.3 sont légèrement dissymétriques autour de leur maximum respectif. Pour VUU, la courbe d'émission est moins dissymétrique, car les collisions élargissent le pic plasmon qui devient alors beaucoup moins sélectif. Il en résulte que la variation de la section efficace de photo-absorption avec la charge est plus faible et la dissymétrie de la courbe d'ionisation moins prononcée.

5.2.2 Dépôt d'énergie intrinsèque thermique

Lors de l'excitation de l'agrégat par le laser femtoseconde, une partie de l'énergie absorbée sert à ioniser l'agrégat tandis que l'autre partie est stockée dans le nuage électronique de l'agrégat sous forme d'énergie intrinsèque (2.54). Cette énergie, appelée encore énergie d'excitation est la différence entre l'énergie cinétique électronique totale et l'énergie Thomas-Fermi (énergie cinétique adiabatique) ainsi que l'énergie d'un éventuel mouvement collectif (2.54). L'objectif ici et de mettre en évidence l'effet des corrélations dynamiques sur la quantité d'*énergie absorbée* ainsi que sur la quantité d'*énergie intrinsèque* déposée en fonction de la fréquence laser. Le cadre supérieur de la FIG. 5.5 donne, pour les différents modèles, l'énergie intrinsèque par électrons lié, juste en dessous, nous montrons l'énergie totale absorbée en fonction de la fréquence laser. Pour l'énergie intrinsèque, les valeurs affichées correspondent à l'énergie finale atteinte après extinction du pulse laser.

Basses fréquences ($\hbar\omega \simeq 2.5$ eV). Nous comparons d'abord les calculs VUU aux calculs Vlasov pour la gamme des basses fréquences. Pour ce régime, la FIG. 5.5 montre que VUU-LDA absorbe jusqu'à deux fois plus d'énergie que le modèle en champ moyen pur. Ceci indique que les collisions électron-électron permettent au nuage électronique de se coupler plus efficacement aux champ laser. Ces résultats vont dans le sens des prédictions du modèle de Drude qui, pour cette gamme de fréquence, donne une section efficace de photo-absorption proportionelle au taux de friction.

De même, l'effet des collisions sur la quantité d'énergie déposée est impressionnant. La différence entre les calculs Vlasov-LDA et et VUU-LDA dépasse même dans certains cas les 200%. Ainsi, les collisions transfèrent très efficacement l'énergie

dipolaire en énergie thermique tandis que la contribution du champ moyen est relativement faible. D'autre part, l'énergie cinétique moyenne $\langle E_{\text{cin}} \rangle$ des électrons émis est considérablement réduite en présence des collisions (voir FIG. 5.6). Ceci peut être expliqué par un moment dipolaire globalement plus faible comparé au modèle Vlasov. Les corrélations dynamique modifient donc complètement le bilan énergétique, favorisant l'absorption ainsi que la transformation de l'énergie absorbée en énergie thermique.

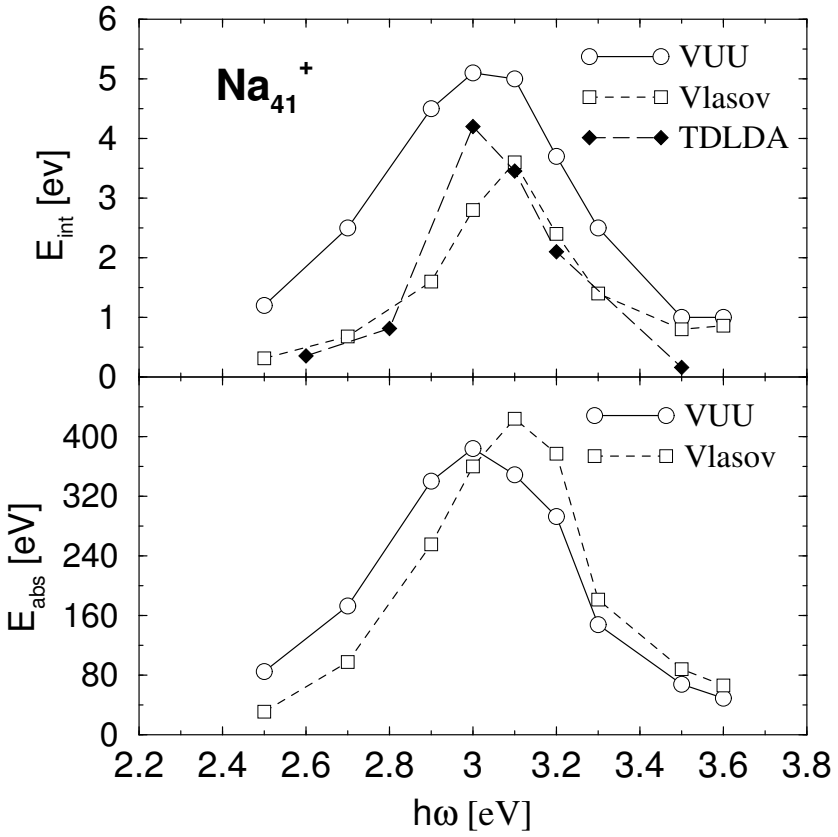


FIG. 5.5 – *En haut :* Energie intrinsèque E_{th} par électron lié en fonction de la fréquence laser. La valeur affichée correspond au maximum atteint lors de l'excitation femtoseconde. *En bas :* Energie absorbée totale en fonction de la fréquence laser. Les paramètres du pulse sont les mêmes que ceux affichés dans la figure FIG. 5.3.

La résonance ($\hbar\omega \simeq 3.0$ eV). A la résonance, les deux courbes Vlasov et VUU s'approchent pour finalement se couper. L'ordre est alors inversé et c'est désormais le modèle Vlasov-LDA qui donne une quantité d'énergie absorbée plus importante. En effet, à la résonance, l'énergie absorbée par unité de temps est proportionelle à l'amplitude dipolaire. Comme l'amplitude dipolaire est à ce moment là inversement proportionnelle au taux de friction γ (cf. eq. 5.8), le calcul Vlasov-LDA absorbe une quantité d'énergie plus importante. Notons que le décalage du maximum de la courbe d'absorption par rapport à la fréquence de Mie de Na_{41}^{+} est principalement dû à l'augmentation de la charge.

En revanche, l'énergie déposée par électron lié par le modèle VUU reste largement supérieure aux calculs Vlasov. Ce dernier privilège alors fortement l'émission directe (Fig. 5.3) au dépent de l'énergie déposée. Cette impression est confirmée en regardant le nombre d'électrons émis mais aussi leur énergie cinétique moyenne, qui donne des valeurs relativement élevées (Fig. 5.6).

Hautes fréquences ($\hbar\omega \simeq 3.5$ eV) D'après le modèle de Drude, la courbe d'absorption du modèle Vlasov-LDA devrait, pour les hautes fréquences, descendre à nouveau en dessous de la courbe de VUU-LDA. En effet, le modèle VUU, contenant en plus de l'amortissement propre au modèle Vlasov γ^{Vlasov} un amortissement dû aux collisions électron-électron, devrait alors absorber une quantité d'énergie plus élevée que le modèle Vlasov. Or, il n'en est rien. Le modèle en champ moyen pur donne ici des valeurs légèrement plus élevées que les calculs avec un terme de collisions électron-électron.

La comparaison de l'énergie absorbée dans la gamme de 3.5 et 3.6 eV confirme le comportement étrange de VUU et Vlasov. Les deux modèles donnent ici des valeurs proches alors qu'à basse énergie VUU l'emporte largement sur Vlasov. Si on compare les résultats Vlasov aux résultats TDLDA, on remarque que TDLDA donne une courbe beaucoup plus symétrique. En particulier l'énergie absorbée à 3.5 eV est très faible, indiquant que le formalisme semi-classique surestime l'amortissement de Landau, surtout pour les fréquences supérieures à la fréquence de Mie.

Remarques Si on considère la Fig. 5.6 montrant le rapport entre l'énergie intrinsèque totale et l'énergie absorbée, on constate un décalage sensiblement uniforme en ordonnée de la courbe VUU par rapport à la courbe Vlasov. Ce décalage indique que l'effet des collisions sur l'énergie thermique déposée dans le nuage électronique est sensiblement constant (environ 20 % de l'énergie absorbée est transférée via les collisions aux degrés de liberté électroniques) et que $\gamma_{\text{e-e}}$ ne dépend pas de la fréquence laser.

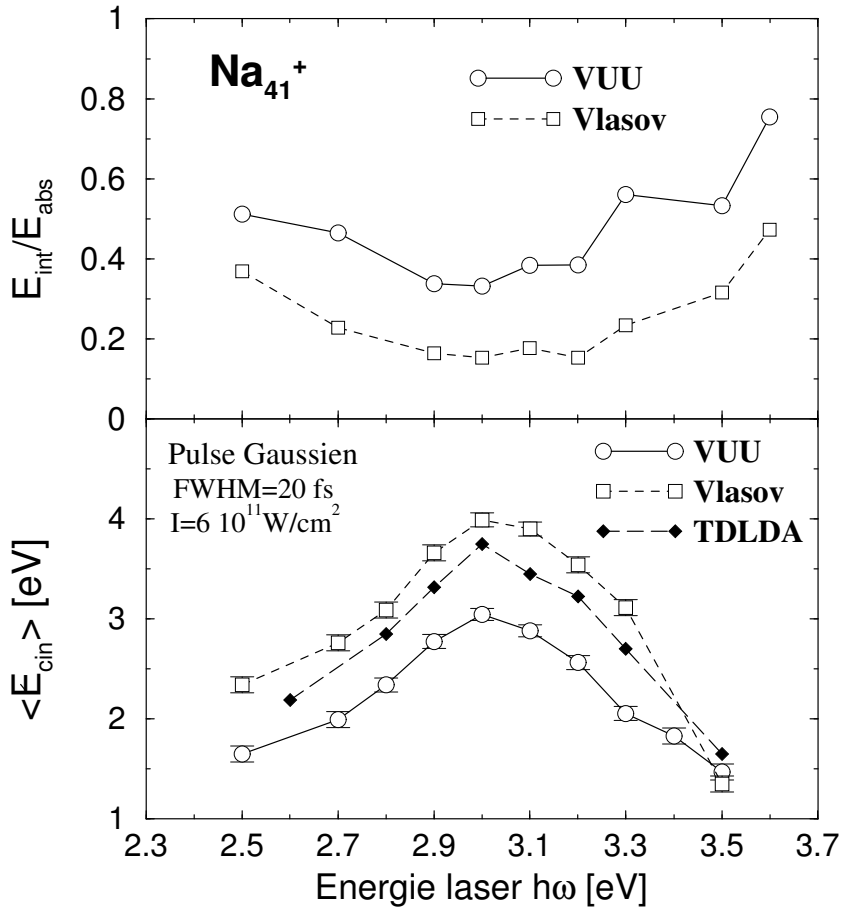


FIG. 5.6 – *En haut :* Rapport entre l'énergie intrinsèque (thermique) E_{th} totale et l'énergie absobée E_{abs}. Le décalage en ordonnée de la courbe VUU par rapport à la courbe Vlasov montre l'effet des collisions sur l'énergie thermique déposée. *En bas :* Energie cinétique moyenne par électron émis en fonction de la fréquence laser.

Par contre, la forme en "banane" de la courbe Vlasov montre une dépendance du rapport $E_{\text{int}}/E_{\text{abs}}$ en fonction de la fréquence laser. Ainsi en dehors de la résonance, l'énergie absorbée est efficacement transformée en énergie intrinsèque par les "collisions" avec le champ moyen.

Cependant il ne faut pas conclure ici hâtivement et en déduire une dépendance de γ en fonction de ω. En effet, l'amplitude dipolaire varie aussi fortement selon qu'on est à la résonance ou non. Ainsi, pour des fréquences relativement loin de

la fréquence de Mie et pour une intensité du laser égale à $I = 6 \cdot 10^{11}$ W/cm^2, la dynamiques électronique est essentiellement linéaire. L'écart important entre les calculs Vlasov-LDA et VUU-LDA pour des fréquences en dehors de la résonance montrent alors peut être les limites d'un traitement semi-classique dans un régime linéaire.

5.2.3 Distribution angulaire des électrons émis

Lors d'une excitation laser, les oscillations dipolaires du nuage électronique se font uniquement selon l'axe de polarisation du laser. Intuitivement on pourrait alors s'attendre à avoir une émission électronique très directionnelle, avec une probabilité qui diminue rapidement quand l'angle par rapport à l'axe de polarisation augmente, pour s'annuler dans le plan perpendiculaire à la polarisation. Notons cependant que cette intuition est contredite dans le cadre de la mécanique quantique, où on peut montrer par un traitement perturbatif que la conservation du moment angulaire joue un rôle important dans la détermination de la distribution angulaire des électrons émis [81]. Ainsi, selon l'orbitale excitée, la probabilité d'émettre par exemple dans une direction orthogonale au laser n'est pas nulle.

Comme notre description semi-classique ne prend pas en compte les effets de couches, il serait intéressant de voir quelle est leur effet sur la distribution angulaire du nuage émis en présence d'une forte excitation. Nous nous plaçons donc dans un régime fortement non-perturbatif, avec des intensités laser supérieures à 10^{11} W/cm^2 et une fréquence proche de la fréquence du plasmon de Mie, engendrant une dynamique électronique non-linéaire, correspondant au domaine de validité de l'approximation semi-classique.

Nous comparons ainsi dans la FIG. 5.7 la distribution angulaire $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta)$ (cf. 2.46) des calculs Vlasov-LDA et TDLDA pour trois fréquences différentes, à savoir 2.5, 3.0 et 3.5 eV. L'angle θ représente l'angle entre l'implusion $\mathbf{p}$ de la particule émise et la direction de polarisation du champ laser, choisie ici parallèle à l'axe de symétrie de l'agrégat pris selon l'axe Oz ($\theta = \widehat{\mathbf{p}\,\mathbf{e}_z}$). Ainsi pour $\theta \simeq 0$ et $\theta \simeq \pi$ la particule est émise dans la direction de polarisation du laser, pour $\theta \simeq \pi/2$ la particule est libérée dans une direction perpendiculaire à l'axe de polarisation. Nous appliquons ici le même pulse laser que celui utilisé pour l'analyse de l'émission électronique et de l'énergie d'absorption, à savoir un pulse Gaussien d'une largeur de 20 fs et d'une intensité crête de $6 \cdot 10^{11}$ W/cm^2.

Pour les cas $\hbar\omega = 2.5$ et 3.0 eV, correspondant respectivement à un cas de basse fréquence et au cas de la résonance, on trouve à nouveau un très bon accord entre les modèles TDLDA et Vlasov-LDA. L'émission est alors dominée par les oscillations

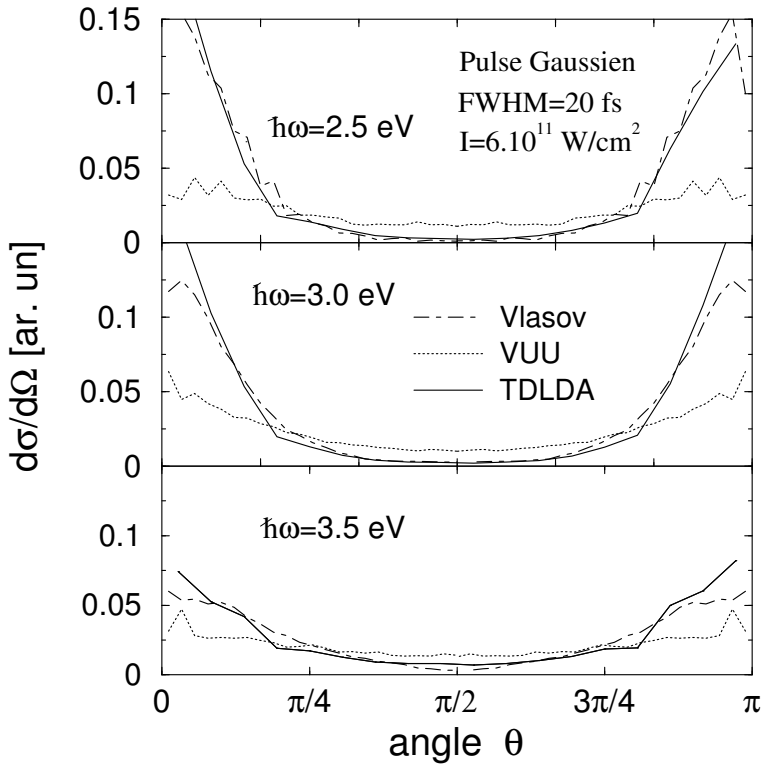


FIG. 5.7 – Probabilité qu'un électron soit émis avec un angle θ, où θ représente l'angle entre la polarisation du champ laser et la direction de la particule émise. Comparaison entre le modèle TDLDA (traits tirets), Vlasov-LDA (trait plein) et VUU-LDA (traits pointillés) pour trois fréquences laser différentes, à savoir 2.5, 3.0 et 3.5 eV.

dipolaires. Elle se fait principalement selon la direction du laser et est symétrique par rapport à $\theta = \pi/2$ (agrégat presque sphérique). Dans le cas à 3.0 eV l'émission est légèrement plus isotrope que dans le cas à 2.5 eV. Ceci peut être relié à la différence d'énergie déposée dans le nuage électronique lors de l'interaction avec le laser. Nous pouvons donc conclure que l'accord entre l'approche TDLDA et Vlasov-LDA indique que, dans un régime non-linéaire, la structure en couche n'influence pas ou que très peu sur la distribution angulaire du nuage émis et que celle-ci est dominée par les fortes oscillations dipolaires, validant en même temps l'approche semi-classique.

En revanche le cas à 3.5 eV donne un bilan énergétique complètement différent entre Vlasov et TDLDA (cf. section 5.2.2). En particulier, la faible émission donnée

par le calcul quantique indique que le modèle se trouve ici dans un régime perturbatif, où la distribution angulaire des particules émises n'est plus dominée par les oscillations dipolaires, mais par les effets d'une structure en couches électroniques. Ainsi l'accord apparent entre le modèle TDLDA et Vlasov à 3.5 eV a des causes différentes. Dans le cas quantique, la relative isotropie de la courbe est due à des effets quantiques. Dans le cas Vlasov, l'augmentation de la sphéricité est due à une énergie intrinsèque élevée.

La FIG. 5.7 compare également les calculs Vlasov aux calculs VUU. Nous voyons clairement que les collisions rendent, dans les trois cas, l'émission électronique beaucoup plus isotrope. En particulier, on ne remarque presque pas de différence entre les cas à 2.5 et 3.5 eV. En effet, en présence de collisions, leur énergie intrinsèque par électron lié est comparable, tandis qu'en absence de collisions, la quantité d'énergie thermique déposée est 3 fois plus important dans le cas 3.5 eV que dans le cas 2.5 eV (voir FIG. 5.5).

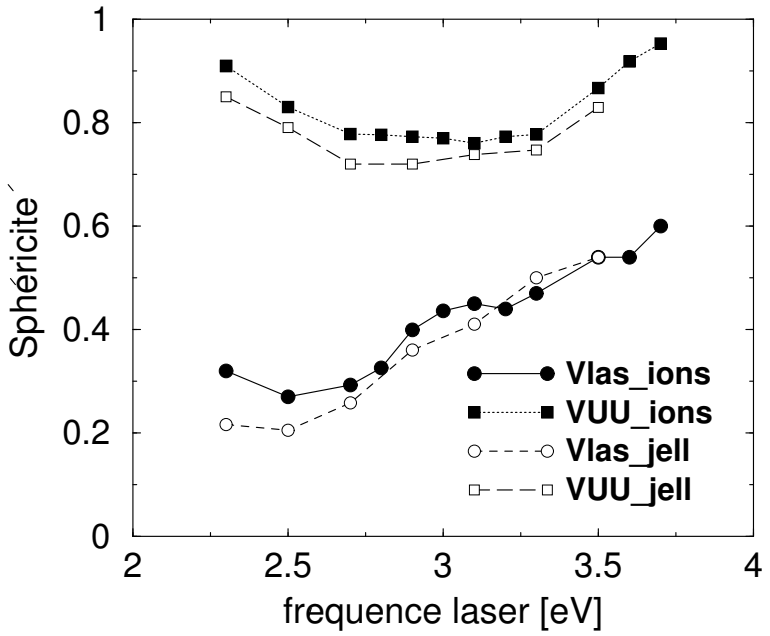


FIG. 5.8 – Caractérisation en fonction de la sphéricité de la distribution angulaire des électrons émis en fonction de la fréquence laser. Pour des valeurs proche de 1, la distribution est sphérique (isotrope). Pour des valeurs proche de zéro, la distribution est allongée (forme en cigare), avec son axe principal parallèle à la direction de polarisation du laser.

Effet du plasmon. Nous analysons maintenant, de manière plus systématique, l'effet de la fréquence laser sur la distribution angulaire d'émission. Pour quantifier de manière compacte et élégante la distribution angulaire de l'émission électronique, nous faisons appel à un outil fréquemment utilisé en physique nucléaire pour caractériser la distribution angulaire des fragments émis lors d'une collision nucléaire, à savoir l'analyse du nuage émis en terme de tenseur impulsion (2.47). La distribution vectorielle peut alors être caractérisée en terme de *sphéricité* et *coplanarité* (voir FIG. 2.6). Dans notre cas, les deux axes perpendiculaires à l'axe de polarisation, qui se confond avec l'axe de symétrie de l'agrégat, jouent le même rôle et la distribution est donc à symétrie cylindrique (coplanarité $C \simeq 0$). La distribution peut donc être caractérisée par sa sphéricité S seule, qui prend des valeurs entre 0 et 1. Si S est proche de zéro, la distribution a la forme d'un ellipsoïde allongé (cigare). Ceci signifie que la distribution est très directionelle et se fait majoritairement selon l'axe de polarisation. Par contre, pour S proche de 1, la distribution est sphérique. L'émission électronique est alors isotrope. L'avantage de caractériser le nuage émis en fonction du couple (*sphéricité et coplanarité*) par rapport à une caractérisation en terme de moments multipolaires est surtout dû à la simplicité de comparaison entre deux échantillons, les axes principaux de la distribution étant normalisés à 1.

Sur la FIG. 5.8 nous avons représenté la valeur de la sphéricité associée à une distribution angulaire d'électrons émis, intégrée sur le temps, en fonction de la fréquence laser. Nous comparons la méthode Vlasov-LDA au formalisme VUU-LDA pour déterminer l'effet des collisions électron-électron sur la distribution angulaire de l'émission. Pour compléter, nous comparons aussi l'effet d'une représentation ionique en termes de pseudo-potentiels à une représentation en termes de jellium adouci. Notons d'abord que les collisions rendent de manière générale l'émission bien plus isotrope que dans le cas d'une équation de champ moyen pur. En dehors de la résonance la sphéricité est très proche de 1, mais diminue légèrement pour des fréquences laser proches de la résonance plasmon. En effet, en dehors de la résonance, l'émission est en grande partie due à l'émission thermique, qui elle est isotrope. En revanche près de la fréquence de Mie, l'émission directe domine, car les électrons sont alors émis avant d'être thermalisés. Or l'émission directe est liée aux fortes oscillations dipolaires et donc à la polarisation du laser. Ainsi pour des fréquences proche de la résonance, l'émission directe augmente sensiblement l'anisotropie de l'émission, ce qui explique que la courbe ait un minimum pour $\hbar\omega = 3$ eV.

Pour les calculs de champ moyen pur, les valeurs de S chutent fortement, ce qui signifie que la distribution vectorielle des impulsions des électrons émis a un axe principal parallèle à l'axe de polarisation. En effet, d'une part, comme il n'y a pas de collisions électron-électron, la composante isotrope due à l'évaporation

thermique est absente. D'autre part, l'énergie thermique intrinsèque par électron lié est globalement plus faible dans les calculs Vlasov que VUU (voir FIG. 5.5). De plus, en l'absence de corrélations dynamiques le nuage électronique n'est pas thermalisé au moment où les électrons sont émis, surtout dans la gamme de fréquences proches de la résonance (système hors équilibre).

Les courbes Vlasov-LDA (cercles pleins pour des calculs avec fond ionique discret et cercles vides avec jellium) donnent une pente positive, c'est-à-dire que la sphéricité augmente quand la fréquence laser augmente. Ce comportement est troublant à hautes énergies, car on pourrait s'attendre à ce que la sphéricité diminue à nouveau quand on s'écarte du plasmon pour se décaler vers les hautes énergies. Cependant on a vu dans la FIG. 5.5 montrant l'énergie déposée en fonction de la fréquence laser que le modèle Vlasov-LDA donnait des valeurs proches du modèle VUU pour les points à 3.5 et 3.6 eV. Ce phénomène peut être explique en partie par l'observation suivante : Pour ces hautes fréquences, les amplitudes dipolaires sont trop faibles au début du pulse pour permettre l'émission directe. Ce n'est que proche de l'intensité maximale dipolaire (correspondant aussi au maximum du champ laser) que l'émission directe est possible. Cependant, avant de ne parvenir à émettre des électrons, une partie non-négligeable de l'énergie dipolaire à été transférée via le champ moyen aux degrés de liberté électronique sous forme d'énergie intrinsèque. Ainsi, on peut effectivement observer, avant que l'émission directe n'ait lieu, une forte déformation quadrupolaire du nuage électronique pour les cas à 3.5 et 3.6 eV, expliquant en grande partie leur valeurs élevées de la sphéricité.

Fond ionique uniforme. Notons enfin que les calculs en jellium donnent sensiblement la même tendance que les calculs avec un fond ionique discret, mais leur courbe est légèrement décalée vers le bas. Ceci indique que la dissipation ion-électron augmente légèrement la sphéricité du nuage émis. Néanmoins cet effet n'est pas très grand comparé à l'influence des collisions électron-électron sur la distribution angulaire de l'émission, qui constituent bien évidemment le phénomène dissipatif dominant (confirmant le résultat de la section 4.4).

5.3 Pulse long : Dynamique moléculaire non-adiabatique

Dans la section précédente, nous avons étudié la dynamique électronique dans un régime où le mouvement ionique n'a pas interféré avec la réponse optique. Le résultat qu'il faut retenir de cette étude, est que la méthode VUU-LDA, comparée

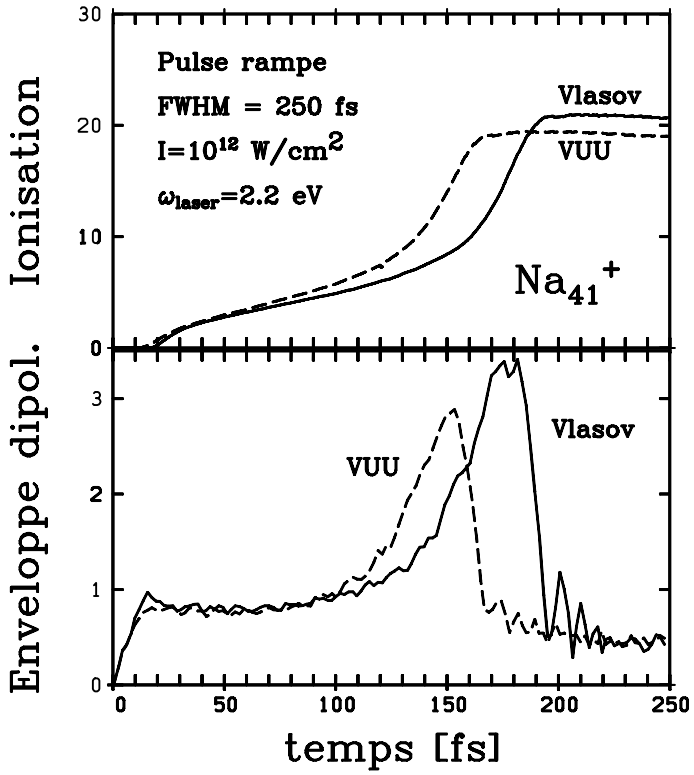


FIG. 5.9 – Couplage électrons-ions dans Na_{41}^{+} soumis à un champ laser. Initialement hors-résonance, le mouvement ionique fait en sorte que le plasmon tombe en résonance avec la fréquence laser.

à TDLDA et Vlasov-LDA, modifie significativement la réponse électronique. On a vu que l'impact majeur des corrélations dynamiques est d'introduire de la friction dans la dynamique électronique. Celle-ci modifie sensiblement la quantité d'énergie absorbée par l'agrégat ainsi que le rapport entre l'énergie thermique et l'énergie "libérée". Ainsi, dans le cas des modèles de champ moyen pur, une partie importante de l'énergie absorbée est perdue par émission directe sous forme d'énergie cinétique des particules émises. Dans le cas VUU, on a vu que l'énergie perdue sous forme d'émission directe est plus faible, et qu'une grande partie de l'énergie absorbée est transformée via les collisions électron-électron en énergie thermique. Ces mêmes collisions permettent alors au nuage électronique de se refroidir par évaporation thermique, d'autant plus vite que la température est grande. Le dépôt d'énergie dans l'agrégat se fait donc de manière différente, selon le modèle utilisé.

5.3.1 Réponse d'un agrégat à une excitation laser

Afin d'étudier l'impact des corrélations dynamiques sur la réponse, nous devons utiliser des pulses laser plus long (ici 250 fs), capables "d'interférer" avec le mouvement ionique. La FIG. 5.9 montre l'évolution en temps des deux observables électroniques primordiales, à savoir l'ionisation et le moment dipolaire, dans le cas d'une excitation laser d'un agrégat Na_{41}^{+}. Pour des raisons de lisibilité, nous n'avons gardé que l'enveloppe de l'amplitude dipolaire. L'intensité ($I = 10^{12}$ W/cm^2) et la fréquence ($\hbar\omega = 2.2$ eV) du laser sont choisies de manière à placer la dynamique électronique dans un régime non-linéaire et initialement hors résonance.

Dynamique électronique

La FIG. 5.9 montre que, dans le cas VUU-LDA (ou encore VUU-MD pour souligner la dynamique moléculaire), les électrons se couplent plus rapidement au champ laser. Ceci confirme les observations faites dans la section précédente, où on a vu que la réponse électronique de VUU-MD est plus forte pour cette gamme de fréquences, bien que l'amplitude des oscillations dipolaires est la même au début ($t < 100$ fs). Dès que l'agrégat atteint une température suffisamment élevée, capable d'activer fortement le noyau de collisions ($t \simeq 40$ fs), l'énergie du laser est rapidement transférée du moment dipolaire vers les degrés de liberté électroniques, c'est-à-dire, transformée en énergie thermique. La différence d'ionisation entre Vlasov-MD et VUU-MD pendant les 110 premières fs est alors essentiellement due à l'évaporation thermique.

La FIG. 5.9 montre aussi un autre phénomène propre aux systèmes dominés par un pic de résonance plasmon et soumis à un champ laser. Le nombre d'électrons émis augmente considérablement au moment précis où l'amplitude dipolaire devient maximale. C'est le phénomène de résonance entre la fréquence laser et la fréquence plasmon. Bien que cette dernière a initialement une énergie de 2.9 eV, la diminution de la densité électronique ρ due à l'expansion ionique, décale la fréquence plasmon vers les basses énergies ($\omega_{\text{Mie}}^2 = \rho\frac{4\pi e^2}{3m}$) jusqu'à ce que cette dernière tombe en résonance avec la fréquence laser. Dans ce régime, les particules subissent des forces importantes, à savoir celles produites par le champ laser plus le champ de polarisation. Celui-ci est engendré par la forte séparation de charges lors de fortes amplitudes dipolaires. L'émission dominante est alors clairement l'émission directe. En comparant les réponses dipolaires, nous remarquons que les collisions électron-électron amortissent l'amplitude dipolaire pendant la résonance. Enfin, dans ce cas précis, la différence d'émission pendant la résonance est suffisamment importante pour inverser le rapport des ionisations finales. Les deux modèles donnent ainsi

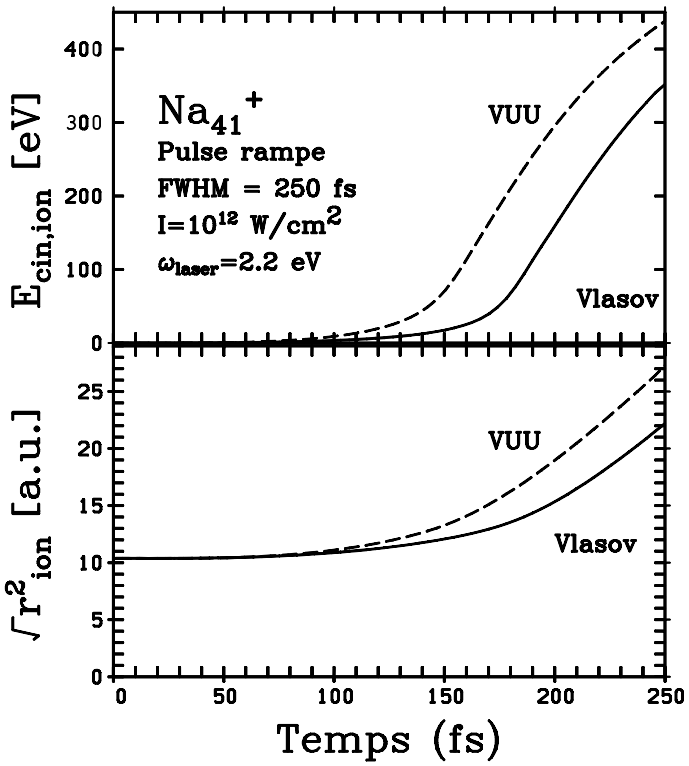


FIG. 5.10 – Réponse ionique d'un agrégat Na_{41}^+ à une excitation laser femtoseconde ayant les paramètres indiqués. *Cadre supérieur :* l'énergie cinétique totale. *Cadre inférieur :* le rayon carré moyen

.

une dynamique de gain et de perte d'énergie qualitativement et quantitativement différente, qui influence fortement la réponse ionique.

Dynamique ionique

La FIG. 5.10 montre l'évolution en temps de l'énergie cinétique et du rayon carré moyen ionique. Vu l'ionisation finale atteinte et l'augmentation rapide de l'énergie cinétique et du rayon carré moyen, on peut s'attendre à ce que l'agrégat résiduel explose complètement. Notons que l'explosion coulombienne démarre bien plus tôt pour VUU-MD avec une avance de 30 fs. Ceci s'accorde avec le résultat précédent qui montre que l'ionisation finale VUU est atteinte 35 fs plus tôt. Or, de nos jours, les expériences "pump&probe" affichent une résolution suffisante pour pouvoir discriminer entre ces deux cas.

L'expansion ionique est habituellement sondée par la réponse optique [64]. Ainsi, dans certains cas (bien que moins violents) l'expansion de l'agrégat réduit la densité électronique ρ et donc la fréquence propre du plasmon ($\omega^2_{\text{Mie}} \propto \rho$), de sorte que le plasmon tombe en résonance avec le laser. La condition de résonance est alors visible par une brusque augmentation de l'émission [69]. Cette forte accélération de l'ionisation, en phase avec le maximum du dipôle électronique, peut être observée à la FIG. 5.9. La durée de la phase de résonance correspond à l'interval 140-155 fs pour VUU-MD et 165-185 fs pour Vlasov-MD. Ceci indique que le passage à travers la résonance est plus rapide dans le cas VUU-MD. En effet, l'énergie cinétique ionique au moment de la résonance, est pour VUU-MD de 45% plus grande que pour Vlasov-MD (72 eV à $t = 150$ fs pour VUU-MD et 49 eV à $t = 175$ fs pour Vlasov-MD). Ceci est dû en partie à l'émission thermique additionnelle, qui augmente significativement l'état de charge au début de la dynamique, diminuant ainsi le temps de couplage aux degrés de liberté ionique. Par conséquent, le processus de l'émission directe dure moins longtemps dans VUU-MD que dans Vlasov-MD, ce qui explique aussi en partie la différence observée dans l'ionisation finale. La différence d'énergie cinétique ionique implique que dans le modèle VUU-MD le rayon de l'agrégat augmente plus vite, de sorte qu'après 250 fs le rayon carré moyen est de 27 a_0, soit 20% plus grand que Vlasov-MD (voir FIG. 5.10).

Enfin, la FIG. 5.11 montre des clichés de la configuration ionique lors de l'explosion Coulombienne à quatre instants différents. Ici on a représenté les résultats du calcul VUU-MD. A $t = 100$ fs, la configuration est toujours proche de la structure initiale. L'expansion de l'agrégat est faible, inférieure à 10%. Le cas à $t = 150$ fs montre une expansion significative. Elle est isotrope et uniforme, sans fragmentation en plus petits agrégats. Tous les "liens", fixés arbitrairement à 12 a_0 pour faciliter la représentation, sont toujours présents. A l'instant $t = 200$ fs on observe une croissance uniforme. Les ions à la surface sont soumis à des forces de répulsion coulombienne plus grandes et subissent ainsi une accélération plus forte. Au milieu, quelques "liens" existent encore. Enfin, à 250 fs, l'agrégat est en rapide expansion ionique. Le tout montre donc un cas typique d'explosion coulombienne, où l'agrégat initial est complètement décomposé en ions individuels. Cet exemple montre une fois de plus qu'une dissolution complète d'un agrégat est possible avec des excitations laser femtoseconde d'intensités moyennes.

5.3.2 Cas de la double résonance

Pour clore ce chapitre, nous allons discuter quelques cas intéressants de dynamique moléculaire non-adiabatique d'un agrégat Na^+_{41} irradié par un laser femtose-

conde suffisamment long pour pouvoir "interférer" avec la réponse ionique. Le but ici est de comparer l'effet des collisions électron-électron sur le dépôt d'énergie et par conséquent le couplage aux ions. Nous distinguons deux cas, à savoir *hors résonance* et *à la résonance*. Les intensités des pulses respectifs sont choisies de façon à donner approximativement la même ionisation finale.

Dans le premier cas, nous excitons l'agrégat Na_{41}^+ avec une fréquence laser proche de la résonance plasmon ($\hbar\omega_{\text{las}} = 2.9$ eV). Nous utilisons ici un pulse rampe d'une durée totale de 200 fs avec un temps de montée et de descente de 10 fs et une intensité de $5 \cdot 10^{10}$ W/cm^2. A la FIG. 5.12 nous montrons l'ionisation, l'amplitude du dipôle et la sphéricité du nuage émis en fonction du temps. La réponse ionique, caractérisée ici par son énergie cinétique totale, est représentée dans la FIG. 5.13, à laquelle nous avons ajouté des observables auxiliaires, comme la densité électronique et l'énergie intrinsèque thermique, pour mieux pouvoir expliquer le comportement ionique. Nous nous intéressons ici à la différence de comportement entre VUU et Vlasov près de la résonance, en prenant explicitement en compte les degrés de liberté ioniques. Notons d'abord, qu'en accord avec la FIG. 5.3, l'ionisation est plus importante (de 30%) dans le cas Vlasov. En particulier, elle porte la signature de la *double résonance*, un phénomène déjà mis en évidence dans l'agrégat Na_9^+, en utilisant le formalisme TDLDA [25]. Au début, le laser est en résonance avec le plasmon. Mais, au fur et à mesure que l'agrégat se charge, l'énergie du plasmon est décalée vers le bleu (cf. FIG. 5.4) et le plasmon sort de la résonance. Peu après, les ions vont réagir au défaut de charge et commencent à bouger en s'éloignant les uns des autres. La densité électronique diminue alors, ce qui ramène de nouveau le plasmon en résonance avec le laser. La résonance est alors marquée par une forte augmentation de l'émission ainsi qu'un pic dans l'amplitude dipolaire. Cependant, l'effet est moins spectaculaire ici que dans le cas de Na_9^+ en TDLDA à cause d'un amortissement de Landau plus important, qui élargit sensiblement le pic plasmon et le rend ainsi moins sélectif. Dans le cas VUU, les collisions élargissent fortement le pic plasmon, ce qui le rend très peu sélectif et on ne peut plus observer la signature de la double résonance.

Ceci constitue une nette différence avec les modèles de champ moyen pur. Enfin, l'amplitude du dipôle dans le calcul Vlasov-LDA, présente deux pics, qui ont des valeurs maximales sensiblement différentes. Ceci peut facilement être expliqué par la largueur du pic plasmon, qui diminue quand la charge augmente (voir FIG. 5.4) Le modèle de Drude prévoit alors une augmentation de la section efficace de photo-absorption et donc l'amplitude dipolaire. Comme la deuxième résonance se fait avec un état de charge plus élevé, il en résulte un pic de rśonance plus prononcé.

Une autre observable intéressante est la distribution angulaire des électrons émis,

(ici caractérisée par la sphéricité) en fonction du temps. Nous avons vu dans la section 5.2.3 la distribution angulaire en fonction de la fréquence laser. Ici nous montrons la sphéricité du nuage émis moyennée sur des petits intervalles réguliers tout au long de l'ionisation (FIG. 5.12). La valeur initiale des deux courbes correspond bien à la valeur obtenue pour le pulse court (FIG. 5.8). Dans les deux cas, la sphéricité augmente de manière monotone, sachant que la pente est légèrement plus petite dans le cas Vlasov. Cette pente résulte de l'augmentation de l'énergie intrinsèque déposé dans l'agrégat lors de l'excitation. Le plateau à 100 fs du calcul VUU a une valeur particulièrement élevée (S=0.93). Ceci indique que l'émission doit être essentiellement due à l'évaporation thermique.

Vu l'émission, on pourrait s'imaginer que la réponse ionique démarre plus tôt dans le cas Vlasov que VUU. Cependant sur la FIG. 5.13 nous voyons clairement que c'est l'énergie cinétique ionique du calcul VUU qui augmente la première. L'explication se trouve dans la différence de la quantité d'énergie thermique lors des premières 80 fs. Dans le cas VUU, la thermalisation permet d'accroitre considérablement la température électronique de l'agrégat. Or la densité électronique d'un gaz d'électrons diminue quand la température augmente. Il s'en suit que les ions sont moins écrantés par les électrons et ressentent leur répulsion électrostatique. Sur la FIG. 5.13 nous avons représenté la densité électronique moyenne de l'agrégat en fonction du temps. La différence entre les deux montre bien l'effet de la thermalisation. Dans le cas Vlasov, les électrons émis laissent derrière eux un agrégat chargé, qui confine les électrons dans un espace plus restreint et augmente ainsi la densité (la cause du "blue-shift" du plasmon pour les agrégat chargés). Les ions à la périphérie sont alors moins écrantés pendant que ceux au centre le sont plus. Ainsi ce sont surtout les ions à la surface qui commencent à bouger. Dans le cas VUU, la thermalisation "gonfle" le nuage électronique, diminuant ainsi la densité électronique. Par conséquent, les ions sont moins écrantés et commencent à se repousser mutuellement, accélérant globalement l'expansion ionique. La thermalisation introduite par les corrélations dynamiques joue donc un rôle essentiel dans le couplage électron-ion.

5.3.3 Cas hors résonance

Nous proposons maintenant d'étudier le même système mais dans un régime hors résonance. Nous avons vu que l'effet des collisions est plus marqué pour des valeurs de $\hbar\omega_{\text{las}}$ inférieures à l'énergie du plasmon (3.0 eV). On devrait alors avoir dans le cas de VUU une quantité d'énergie absorbée ainsi qu'un dépôt d'énergie qui diffèrent considérablement d'un calcul en champ moyen pur. En particulier, la réponse ionique devrait se coupler différemment aux degrés de liberté électroniques

selon le modèle utilisé.

Nous utilisons ici une fréquence laser de $\hbar\omega_{\text{las}} = 2.5$ eV. L'enveloppe temporelle du pulse laser est la même que celle dans la section précédente, seule son intensité a été portée à 10^{11} W/cm^2. Les paramètres du laser sont choisis de manière à avoir une émission électronique *directe* faible, mais de permettre un dépot dénergie assez conséquent dans le cas du calcul VUU-MD.

La FIG. 5.14 montre l'énergie intrinsèque thermique, l'ionisation, l'enveloppe dipolaire ainsi que la sphéricité du nuage émis en fonction du temps. Dans ce régime la dynamique des électrons en champ moyen accroche peu au laser. Bien que les deux modèles affichent la même amplitude dipolaire, le calcul VUU émet pendant les premiers 100 fs des électrons à un rythme d'un électron tout les 40 fs, contre 200 fs pour le calcul Vlasov. Cette différence énorme peut être expliquée en grande partie par l'émission thermique. Notons néanmoins qu'au début il y a aussi une composante d'émission directe non-négligeable. En effet, d'un côté l'énergie thermique est relativement faible et de l'autre côté, la sphéricité du nuage émis $S = 0.72$ n'est pas assez élevée pour qu'elle soit purement d'origine thermique. Cependant, au fur et à mesure que l'énergie thermique déposée augmente, la sphéricité augmente de même pour atteindre un maximum de 0.88 à $t = 75$ fs. On est alors dans un régime où le rapport émission thermique sur émission directe est maximal.

A ce moment, l'amplitude dipolaire du calcul VUU augmente brusquement, signe que l'expansion ionique commence à diminuer la densité électronique et à décaler la fréquence de Mie vers la fréquence laser. En revanche le calcul Vlasov ne donne aucun signe d'une éventuelle expansion ionique. Au temps $t = 170$ fs le dipôle VUU traverse la résonance. La valeur de la sphéricité diminue alors à nouveau, indiquant que l'émission directe augmente. L'ionisation augmente d'un coup pour atteindre une valeur approximative de dix électrons. Ainsi, le calcul VUU a atteint la résonance dans un temps inférieur à 200 fs, tandis que le modèle Vlasov ne donne qu'un agrégat faiblement excité. Ceci constitue à nouveau une différence considérable entre les deux modèles (comme pour le cas précédent). En comparant aux résultats expérimentaux, elle devrait permettre d'évaluer l'importance des collisions électron-électron dans la physique des agrégats soumis à des champ laser intenses.

5.4 Remarques et conclusions

Dans ce dernier chapitre l'accent est porté sur l'effet des corrélations dynamiques sur la dynamique électronique et ionique d'un agrégat métallique lors d'une irradiation par un champ laser intense.

Pour expliquer le comportement de l'agrégat en fonction de la fréquence laser, nous avons approximé un agrégat par une sphère métallique uniformément polarisable (modèle de Drude) et en déduit le spectre d'absorption. Les résultats numériques donnent un accord qualitatif avec le modèle de Drude pour les "basses" fréquences et à la résonance. En particulier, ils montrent que l'effet des collisions est d'augmenter l'énergie absorbée et de favoriser le dépot d'énergie intrinsèque en dépis de l'ionisation. Cependant, dans la gamme des "hautes" énergies, le modèle Vlasov-LDA absorbe plus d'énergie que le modèle VUU-LDA, bien que celui-ci inclut en plus un terme de dissipation dû aux collisions électron-électron. Il serait intéressant ici, de comparer l'énergie absorbée en fonction de l'intensité pour un cas correspondant aux hautes fréquences et un cas correspondant aux basses fréquences.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la distribution angulaire de l'émission électronique. Nous avons montré que l'isotropie augmente fortement en présence des collisions électron-électron et que l'amplification du champ interne, pendant la résonance, abaisse l'isotropie car l'émission directe est alors plus importante.

Enfin, nous avons donné quelques exemples de dynamique moléculaire non-adiabatique pour l'agrégat Na_{41}^{+}. Ils montrent que les corrélations dynamiques influencent considérablement le bilan énergétique. En particulier, le couplage aux ions est plus important dans le cas VUU-LDA (VUU-MD).

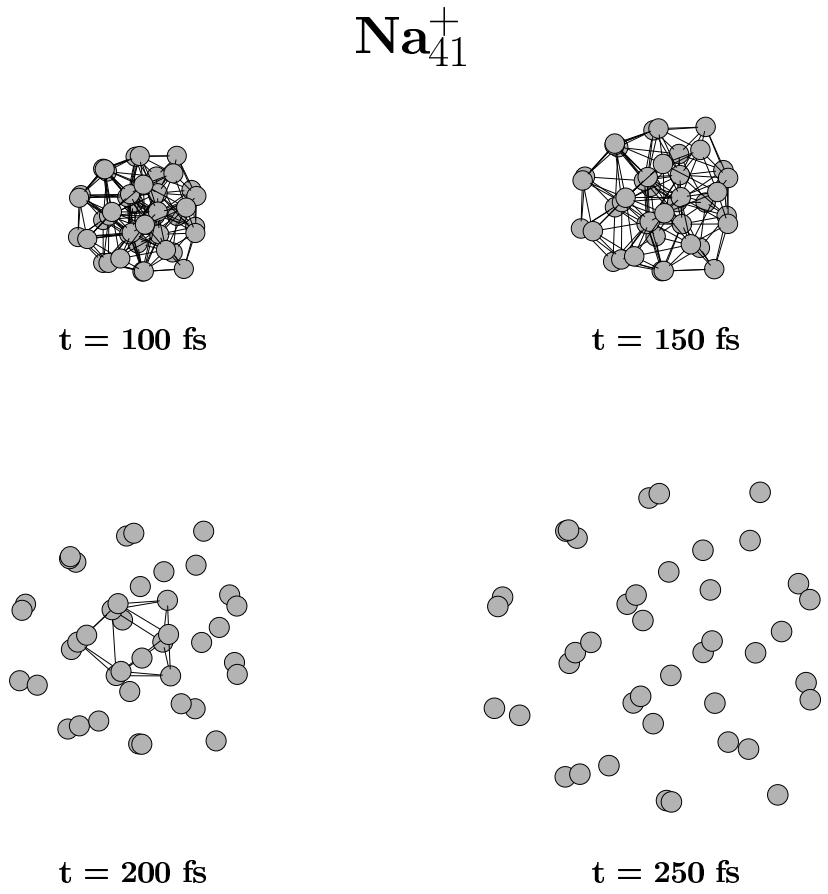


FIG. 5.11 – Clichés de la configuration ionique, pris à des temps significatifs, pendant l'explosion Coulombienne. Les résultats sont fournis par les calculs VUU-MD pour le même cas que les figures 5.9 et 5.10. Tous les ions ayant une distance relative inférieur à 12 a_0 sont connectés par des tiges.

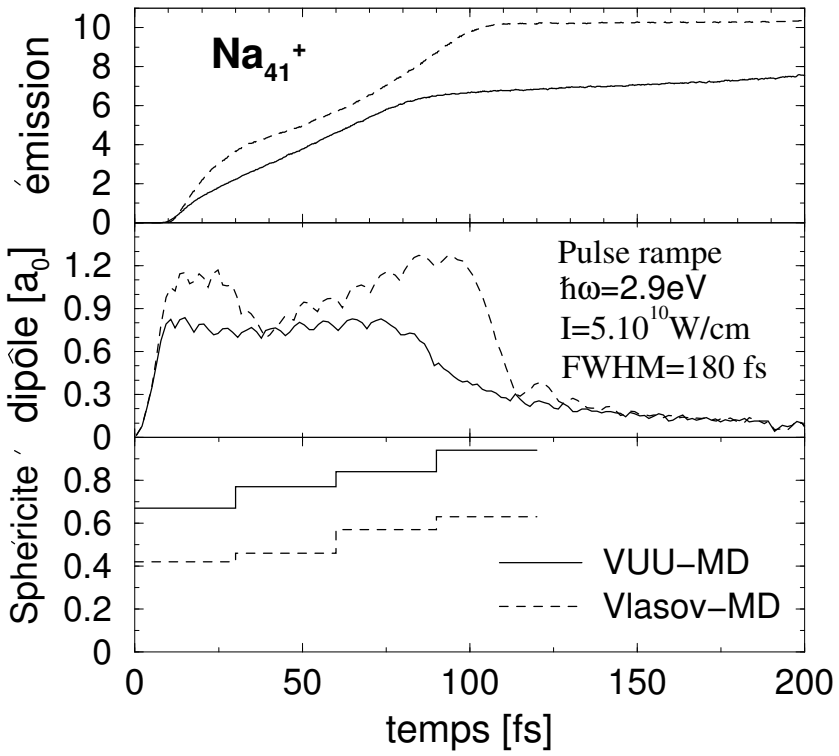


FIG. 5.12 – Dynamique moléculaire d'un agrégat Na_{41}^{+} soumis à un pulse laser ayant une fréquence très proche de la résonance et une enveloppe temporelle de type rampe de largeur 180 fs. *De haut en bas* : Nombre d'électrons émis, enveloppe dipolaire et distribution angulaire de l'émission caractérisée par la sphéricité en fonction du temps. La courbe en trait plein représente un calcul VUU-MD, la courbe en traits tirets représente un calcul Vlasov-MD.

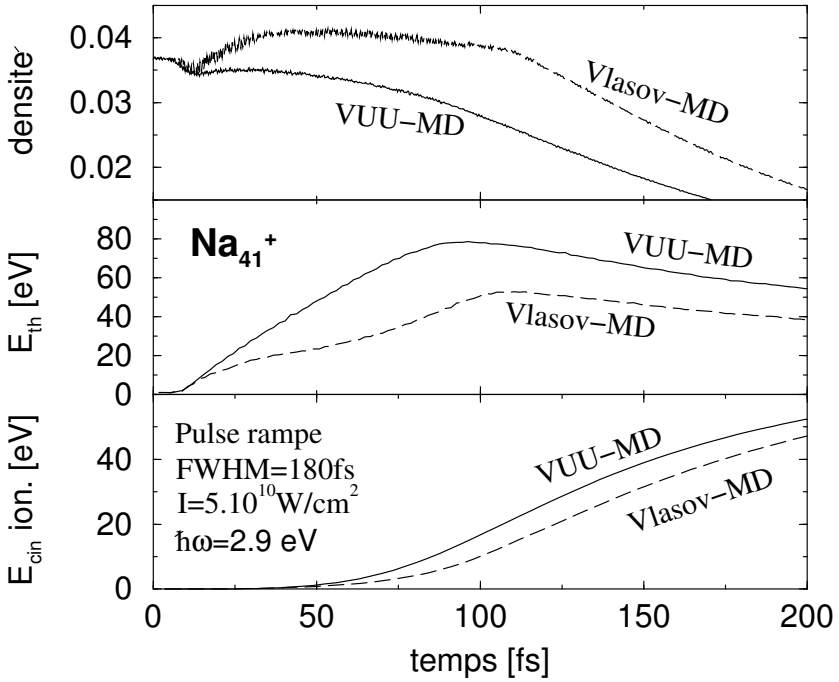


FIG. 5.13 – *De haut en bas* : Densité électronique, énergie intrinsèque et énergie cinétique ionique totale en fonction du temps.

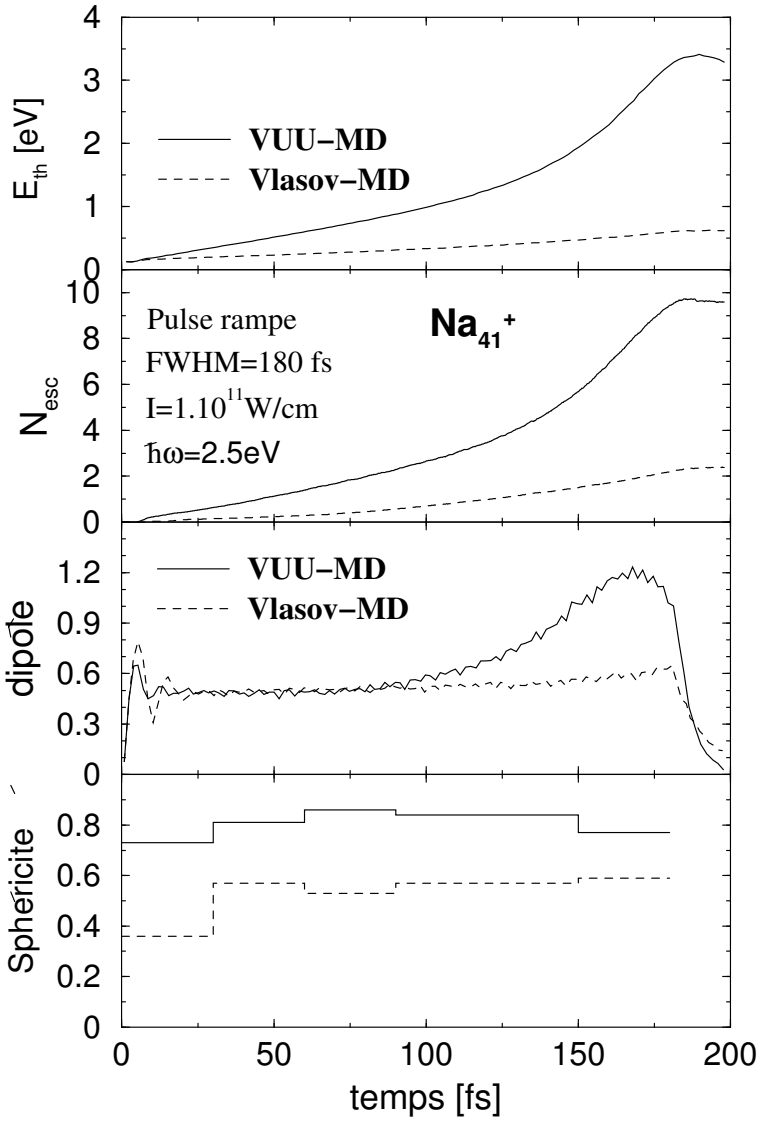


FIG. 5.14 – Dynamique moléculaire d'un agrégat Na_{41}^{+} soumis à une excitation laser. De haut en bas nous montrons l'énergie intrinsèque, le nombre d'électrons émis, l'enveloppe de l'amplitude dipolaire et enfin la distribution angulaire de l'émission caractérisée par la sphéricité en fonction du temps. La courbe en trait plein représente le calcul VUU-MD, la courbe en traits en tirets le calcul Vlasov-MD.

Conclusion générale

L'objet de ce travail était d'étudier l'influence des collisions électron-électron sur la dynamique électronique et ionique d'un agrégat de sodium lors d'une excitation laser femtoseconde. Dans ce but, nous avons utilisé une approche semi-classique qui substitue à la fonction d'onde à N corps quantique représentant les électrons de valence de l'agrégat, une fonction de distribution dans l'espace des phases. L'avantage formel d'une représentation semi-classique est qu'elle permet d'inclure facilement, via les équations cinétiques, le terme de collision d'Ühling-Uhlenbeck (UU), pour aller au-delà du champ moyen. L'évolution en temps de la fonction de distribution est ainsi régie par l'équation de Vlasov-Ühling-Uhlenbeck (VUU), qui est résolue numériquement, à l'aide de la méthode des particules test.

Comme le terme de collision (UU) inclut le principe d'antisymétrisation (principe d'exclusion de Pauli), il impose à la fonction de distribution de l'espace des phases d'avoir, à l'équilibre, une statistique Fermi-Dirac. Il aide alors à conserver les corrélations de Pauli introduites lors de la construction de la solution initiale Thomas-Fermi. Plus précisement, il restaure les corrélations de Pauli, détruites par la résolution de l'équation avec un nombre fini de pseudo-particules. Nous montrons que cette propriété augmente la stabilité numérique du code et qu'elle permet ainsi d'étudier la réponse ionique, qui se fait généralement sur un temps très long (de l'ordre de la picoseconde).

Nous avons présenté un algorithme économique (méthode des ensembles hybrides) pour la résolution numérique du noyau de collision de Ühling-Uhlenbeck, sans lequel VUU serait limité à un nombre réduit d'électrons. De plus, nous avons indiqué comment choisir la valeur optimale du nombre de sous-ensembles (seul paramètre libre de la méthode) en fonction de la taille de l'agrégat. La méthode des ensembles hybrides permet ainsi de réduire considérablement le temps CPU nécessaire à l'évaluation du terme de collision. En particulier, cet algorithme est facilement parallèlisable, auquel cas le temps CPU croît linéairement avec le nombre d'électrons. Enfin, le traitement de la section efficace a été amélioré en introduisant une section efficace différentielle anisotrope dépendant de l'énergie de la collision. Ceci a permis

d'adapter le terme de collision à une large gamme de régimes d'énergie, ainsi qu'à l'étude de la distribution angulaire des électrons émis.

Nous avons ensuite proposé une paramétrisation du pseudo-potentiel de l'ion de sodium qui permet de retrouver dans le formalisme semi-classique des propriétés électroniques et ioniques cruciales, comme l'énergie du plasmon de Mie ainsi que les structures ioniques d'agrégats de sodium dans l'état fondamental. Nous avons ainsi obtenu le modèle VUU-MD, capable de décrire une dynamique moléculaire *non-adiabatique* incluant des corrélations dynamiques (en opposition avec le modèle Thomas-Fermi étendu où les électron sont toujours dans leur état fondamental).

Enfin, nous avons montré que les collisions électron-électron ont un effet très marqué sur le dépôt d'énergie dans les agrégats et que leur influence varie sensiblement en fonction de la fréquence laser. En particulier, lors d'une irradiation par laser femtoseconde, la distribution angulaire des électrons émis est gnralement plus isotrope si le modèle inclut des corrérations dynamiques. Nous avons présenté deux cas de dynamique moléculaire non-adiabatique d'agrégats excités par un champ laser femtoseconde, où les collisions jouent un rôle dominant et modifient considérablement la réponse électronique et ionique. La comparaison avec un calcul de champ moyen pure (Vlasov) montre l'importance des collisions dans un agrégat métallique soumis à des excitations laser intenses.

Annexe A

Validité de l'approximation LDA

De par sa définition, l'approximation LDA est une bonne approximation pour des densités variant lentement en espace. Cependant, contrairement à ce qu'on pourrait s'attendre, l'approximation LDA donne aussi de bons résultats dans des systèmes ayant des forts gradients de densité comme les atomes ou les molécules [78]. Ceci peut être expliqué par l'observation suivante :

Introduisant le changement de variable $\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r}$ dans l'expression formelle de l'énergie d'échange-corrélation [39], celle-ci s'écrit

$$E_{\mathrm{xc}} = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \int \mathrm{d}R\, R^2 \frac{1}{R} \int \mathrm{d}\Omega\, \rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad . \tag{A.1}$$

Ceci montre que l'énergie d'échange-corrélation E_{xc} dépend seulement de la moyenne sphérique du trou d'échange-corrélation $\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Il s'en suit que des approximations pour E_{xc} peuvent fournir la valeur exacte, même si la description détaillée de ρ_{xc} est fausse. La règle de somme impose que le trou d'échange-corrélation contient exactement un électron, quelque soit $\mathbf{r}$,

$$\int \mathrm{d}\mathbf{r}' \rho_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r}) = -1 \quad . \tag{A.2}$$

Ceci signifie que nous pouvons considérer $-\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}' - \mathbf{r})$ comme un facteur de poids normalisé et définir le rayon du trou-d'échange-corrélation

$$\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\mathbf{r}} = -\int \mathrm{d}\mathbf{R} \frac{\rho_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{R} \quad . \tag{A.3}$$

On obtient alors

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \int \mathrm{d}\mathbf{r} \rho_{\mathrm{xc}}(\mathbf{r}) \left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\mathbf{r}} \tag{A.4}$$

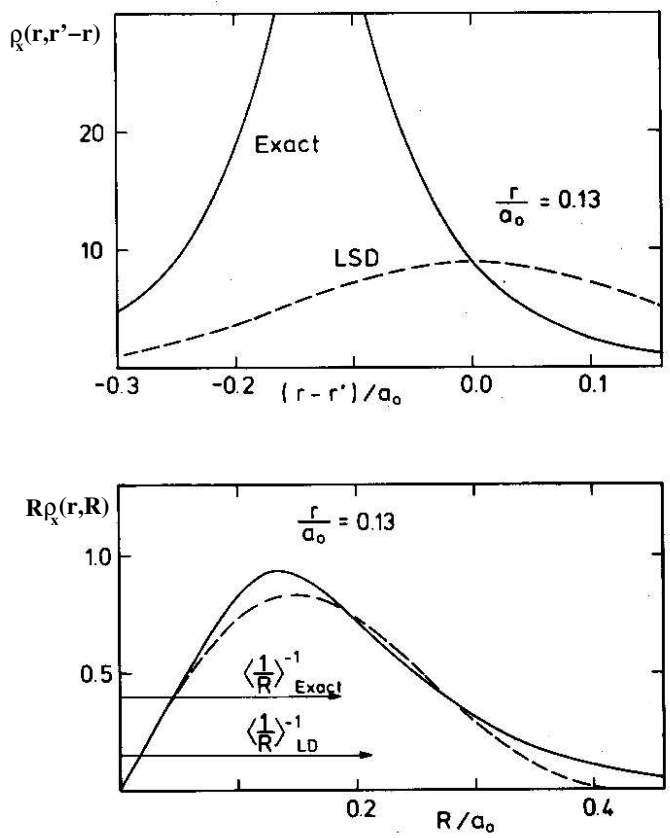


FIG. A.1 – *Figure en haut :* Comparaison entre la densité du trou d'échange exacte (Hartree-Fock) et celle donné en approximation LDA au point r/a_0 de l'atome d'azote. *Figure en bas :* Comparaison entre la moyenne sphérique des trous d'échange exacte et LDA. L'inverse de leur rayon moyen $\left\langle \frac{1}{R} \right\rangle_{\mathbf{r}}$ donne des valeurs comparables. (Figure extraite de [78])

ce qui montre que, si la règle de somme est satisfaite (A.2) comme dans le cas de la LDA, alors E_{xc} ne dépend que faiblement du détail du trou ρ_{xc}. Pour clarifier ces propos, nous nous permettons de citer l'exemple donné par Jones et Gunnarsson [78]. Ces auteurs comparent pour une valeur de $r = 0.13$ a_0 le résultat d'un calcul LDA (échange seulement) avec la solution exacte (calcul Hartree-Fock) pour l'atome d'azote. Les trous approchés et exacts sont qualitativement différents, le premier étant symétrique par rapport au noyau, le deuxième étant tout à fait dissymétrique

(voir Fig. A.1). Néanmoins, les moyennes sphériques sont très proches et la valeur finale de l'énergie d'échange ne diffère que de quelques pour cents de la solution exacte. L'importante différence entre les deux trous d'échange provient principalement des composants non-sphériques, dont cependant la contribution à l'énergie est nulle. L'énergie du trou d'échange dépend donc seulement de son rayon, qui diffère peu entre les deux calculs (voir cadre inférieur de la Fig. A.1). Notons pour finir, que cette image peu être généralisée au cas où on inclue les effets de corrélation ou si on change de type d'atome.

Annexe B

L'équation de Ühling-Uhlenbeck

Une manière élégante de d'introduire les corrélations dynamiques est proposée par les équations BBGKY quantiques. Nous donnons ici un petit aperçu de la dérivation présentée par Balescu [85]. Pour alléger le formalisme, il est préférable de travailler dans la représentation de Wigner. Notons $\bar{f}_N = (\hat{\rho}_N)_W$ la transformée de Wigner de la matrice densité à N-corps. Analogue à la trace partielle sur la matrice densité à N-corps, la fonction $\bar{f}_s(\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_s\mathbf{p}_s, t)$, $s < N$, représente la fonction de distribution de Wigner réduite à s-corps obtenue à partir de $\bar{f}_N(\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_N\mathbf{p}_N, t)$ par intégration sur le couple de variables canoniques $(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ des particules $s+1 \ldots N$. Pour simplifier davantage l'écriture, il est préférable de passer à une représentation $\xi = (\mathbf{k}, \mathbf{p})$ en prenant la transformée de Fourier de la fonction de distribution par rapport à la variable $\mathbf{r}$

$$f_s(\mathbf{k}_1\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{k}_s\mathbf{p}_s) = \int \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \ldots \mathrm{d}\mathbf{r}_s \exp\left(-i \sum_{n=1}^{s} \mathbf{k}_n \mathbf{r}_n\right) \bar{f}_s(\mathbf{r}_1\mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{r}_s\mathbf{p}_s) \tag{B.1}$$

L'avantage de ce formalisme est qu'il permet d'écrire les équations de BBGKY quantiques sous la même forme que leurs analogues classiques. En partant de l'équation de Liouville-von Neumann (2.3) on peut alors montrer que l'évolution en temps des deux premiers ordres non nuls f_1 et f_2 est donnée par [85]

$$\partial_t f_1(\xi_1, t) = \mathcal{L}_1 f_1(\xi_1, t) + \int d\xi_2 \mathcal{V}_{12} f_2(\xi_1, \xi_2, t) \tag{B.2}$$

$$\partial_t f_2(\xi_1, \xi_2, t) = (\mathcal{L}_1 + \mathcal{L}_2 + \mathcal{V}_{12}) f_2(\xi_1, \xi_2, t) + \int d\xi_3 \delta(\mathbf{k}_3)(\mathcal{V}_{13} + \mathcal{V}_{23}) f_3(\xi_1, \xi_2, \xi_3, t) \tag{B.3}$$

où on a introduit les opérateurs suivants

$$\mathcal{L}_n = -\frac{i}{m}\mathbf{k}_n\mathbf{p}_n \tag{B.4}$$

$$\mathcal{V}_{nj} = (i\hbar)^{-1}\int d\mathbf{q}\bar{V}_{\mathbf{q}}\left[\exp\left(\frac{1}{2}\hbar\mathbf{q}\partial_{nj}\right) - \exp\left(-\frac{1}{2}\hbar\mathbf{q}\partial_{nj}\right)\right]\exp(-\mathbf{q}\delta_{nj}) \tag{B.5}$$

$$\delta_{nj} = \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}_n} - \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}_j} \tag{B.6}$$

$$\partial_{nj} = \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_n} - \frac{\partial}{\partial\mathbf{p}_j} \tag{B.7}$$

et où $\bar{V}_{\mathbf{q}}$ est la transformée de Fourier du potentiel d'interaction. L'opérateur $\mathcal{L}_1$, par exemple, est obtenu par identification dans l'équation

$$\mathcal{L}_1\bar{f}_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1) = \mathrm{TF}\left(\frac{1}{i\hbar}\left[\frac{\mathbf{p_1}^2}{2m},\hat{\rho}_1\right]\right)_W \tag{B.8}$$

$$= \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\frac{2}{\hbar}\sin\left[\frac{\hbar}{2}\left(\frac{\overleftarrow{\partial}\,\overrightarrow{\partial}}{\partial\mathbf{r}_1\partial\mathbf{p}_1} - \frac{\overleftarrow{\partial}\,\overrightarrow{\partial}}{\partial\mathbf{p}_1\partial\mathbf{r}_1}\right)\right]\bar{f}_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1) \tag{B.9}$$

$$= -\frac{\mathbf{p}_1}{m}\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}\int \mathrm{d}\mathbf{k}_1\exp\left(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}_1\right)f_1(\mathbf{k}_1\mathbf{p}_1) \tag{B.10}$$

$$= -\frac{i}{m}\mathbf{k}_1\mathbf{p}_1\bar{f}_1(\mathbf{r}_1,\mathbf{p}_1) \tag{B.11}$$

Pour inclure les corrélations dynamiques, nous devons fermer le système à l'ordre deux. La fonction de Wigner à deux corps est remplacée par un produit antisymétrisé de fonction à 1-corps plus un terme prenant en compte les corrélations à 2-corps :

$$f_2(\xi_1,\xi_2) = \mathcal{A}(12)f_1(\xi_1)f_1(\xi_2) + g_2(\xi_1,\xi_2) \tag{B.12}$$

$$\begin{aligned} f_3(\xi_1,\xi_2,\xi_3) &= \mathcal{A}(123)f_1(\xi_1)f_1(\xi_2)f_1(\xi_3) + f_1(\xi_1)g_2(\xi_2,\xi_3) \\ &+ f_1(\xi_2)g_2(\xi_1,\xi_3) + f_1(\xi_3)g_2(\xi_1,\xi_2) + g_3(\xi_1,\xi_2,\xi_3). \end{aligned} \tag{B.13}$$

Ici $\mathcal{A}$ désigne l'opérateur d'antisimétrisation et $g_2(\xi_1,\xi_2)$ et $g_3(\xi_1,\xi_2\,\xi_3)$ les fonctions de corrélations respectivement à 2-corps et à 3-corps. Si les particules étaient statistiquement indépendantes, nous pourrions négliger $g_2(1,2)$ et résoudre le système d'équations BBGKY à l'ordre 1. Nous retrouverions alors l'équation d'Hartree-Fock dépendant du temps (TDHF), c'est-à-dire une équation à champ moyen.

En injectant (B.12) et(B.13) dans les équations (B.2) et (B.3) nous obtenons l'équation donnant la dynamique de la fonction de corrélation $g_2(1,2)$.

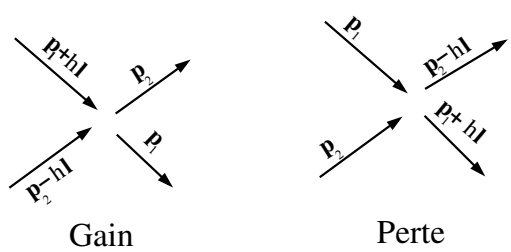
$$\begin{aligned}(\partial t - \mathcal{L}_1 - \mathcal{L}_2)g_2(\xi_1,\xi_2) = \mathcal{V}_{12}\left(\mathcal{A}f_1(\xi_1)f_2(\xi_2) + g_2(\xi_1,\xi_2)\right) + \\ \int d\xi_3\delta(\mathbf{k_3})(\mathcal{V}_{13}+\mathcal{V}_{23})\underbrace{\{\cdots\}}_{\text{collisions 3-corps}}\end{aligned} \tag{B.14}$$

Cette équation peut être résolue à partir des hypothèses suivantes :

1. Le système est suffisamment dilué.
2. Il existe un temps avant les collisions, où les électrons sont décorrelés (Hypothèse de chaos moléculaire).

La première hypothèse nous permet de dire que les corrélations à 3-corps (g_3) ou plus sont suffisamment rares pour pouvoir être négligées. La deuxième indique que les particules perdent très rapidement la *mémoire* de leurs collisions précédentes et que l'approximation Markovienne (collisions non corrélées en temps) est applicable. Nous obtenons alors que $g_2(\xi_1, \xi_2)$ peut s'écrire à l'aide de la fonction de distribution à 1-corps seul. Pour la résolution de (B.14) on se réfère à [85] où les différentes étapes sont très bien documentées. En injectant la solution de (B.14) dans l'équation (B.2) nous obtenons finalement l'évolution en temps de la fonction de distribution à 1-corps, qui pour le cas d'une *densité uniforme* s'écrit

$$\frac{\partial f}{\partial t}(\mathbf{p_1}) = \int d\mathbf{p}_2\, d\mathbf{l}\ \mathcal{W}\left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}, \mathbf{p}_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}; \mathbf{l}\right)\Big\{ f(\mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{l}) f(\mathbf{p}_2 - \hbar\mathbf{l})$$
$$\Big(1 - f(\mathbf{p}_1)\Big)\Big(1 - f(\mathbf{p}_2)\Big) - f(\mathbf{p}_1) f(\mathbf{p}_2)\Big(1 - f(\mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{l})\Big)\Big(1 - f(\mathbf{p}_2 - \hbar\mathbf{l})\Big)\Big\} \quad . \tag{B.15}$$



Cette équation cinétique, connue sous le nom de Ühling-Uhlenbeck, n'est rien d'autre que l'écriture quantique le l'équation de Boltzmann. Ainsi, les hypothèses introduites plus haut, impliquent que la prise en compte de corrélations dynamiques à deux corps g_2 équivaut à ajouter un terme de collision de type Markovien à l'équation TDHF. Le terme $\mathcal{W}(\mathbf{l})\, d\mathbf{l}$ donne la probabilité par unité de temps d'avoir un transfert de moment entre $\hbar\mathbf{l}$ et $\hbar(\mathbf{l} + \mathrm{d}\mathbf{l})$, et est donc relié à la section efficace différentielle pour les collisions élastiques entre deux électrons. En introduisant le changement de variable $\mathbf{p}_3 = \mathbf{p}_1 + \hbar\mathbf{l}$ et $\mathbf{p}_4 = \mathbf{p}_2 - \hbar\mathbf{l}$ et en gardant la contrainte sur

la conservation de l'impulsion, on peut mettre $\mathcal{W}\, d\mathbf{l}$ sous la forme suivante

$$\mathcal{W}\left(\mathbf{p}_1 + \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}, \mathbf{p}_2 - \frac{1}{2}\hbar\mathbf{l}; \mathbf{l}\right) d\mathbf{l} = \mathcal{W}\left(\frac{\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_3}{2}, \frac{\mathbf{p}_2 + \mathbf{p}_4}{2}; \frac{\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1}{2} + \frac{\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1}{2}\right) \delta^3(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_4)\, d\mathbf{p}_3\, d\mathbf{p}_4 \tag{B.16}$$

L'équation B.15 se met alors sous la même forme que l'equation 2.38. Enfin, notons que les corrélations prise en compte par g_2 ont bien un caractère dynamique. En effet, elles sont solutions de l'équation (B.14) donnant la dynamique de la fonction de corrélations g_2.

Annexe C

Lien entre la section efficace d'absorption et l'énergie absorbée E_{abs}

Nous proposons ici de lier l'expression de l'énergie absorbée proposée dans la section 2.4

$$E_{\text{abs}} = -\int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{D}(t) \frac{d\mathbf{E}(t)}{dt} dt \quad , \tag{C.1}$$

à la section efficace d'absorption $\sigma(\omega)$. En utilisant la transformée de Fourier inverse, le dipôle peut se mettre de manière générale sous la forme suivante

$$\mathcal{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |\bar{\mathcal{D}}(\omega)| \exp(i\omega t + i\phi) \quad , \quad \phi = \arctan\left(\frac{\Im\bar{\mathcal{D}}(\omega)}{\Re\bar{\mathcal{D}}(\omega)}\right) \quad . \tag{C.2}$$

Si on injecte (C.2) dans (C.1) puis intégre sur le temps t et sur ω en supposant que la variation de l'enveloppe temporelle $f(t)$ du champ extérieur $\mathbf{E}(t) = \Re\mathbf{E_0} f(t) \exp(-i\omega_l t)$ et de l'amplitude dipolaire sont négligeables devant les oscilations dipolaires, nons obtenons finalement

$$E_{\text{abs}} = \Im \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \omega_l |\bar{\mathcal{D}}(\omega)| e^{i\phi} E_0 \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i(\omega - \omega_l)t) \tag{C.3}$$

$$= (\Delta t)\, \omega_l\, |\bar{\mathcal{D}}(\omega_l)| E_0 \sin(\phi) \quad . \tag{C.4}$$

où Δt correspond à la duré du pulse. Ainsi l'énergie absorbée dépend à la fois de l'amplitude dipolaire $|\bar{\mathcal{D}}(\omega_l)|$ et du déphasage entre les oscillations du champ laser et les oscillations dipolaires. Ceux-ci étant lié au champ interne $\mathbf{E}_{\text{int}}$ par la relation $\bar{\mathcal{D}}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}_{\text{int}}$ qui pour une sphère uniformément polarisée sécrit

$$\bar{\mathcal{D}}(\omega) = \epsilon_0 \frac{\chi(\omega)}{3 + \chi(\omega)} \mathbf{E_0} \quad ,$$

nous retrouvons à l'aide du couple d'équations (5.6) et (5.7) que la partie imaginaire de la transformée de Fourier du dipôle est lié à la section efficace d'absorption

$$\omega_l |\bar{\mathcal{D}}(\omega_l)| \sin(\phi) = c\epsilon_0 \mathbf{E}_0 \Im \frac{\omega_l \alpha}{c} \tag{C.5}$$

$$= c\epsilon_0 \sigma(\omega_l) \mathbf{E}_0 \quad . \tag{C.6}$$

En utilisant le relation $I = \epsilon_0 c E_0^2$ où I représente l'intensité du champ laser, nous obtenons finalement que

$$E_{\text{abs}} = (\Delta t)\, \sigma(\omega_l)\, I \quad .$$

Application au modèle de Drude : Dans le modèle de Drude, le déphasage ϕ est donné par

$$\phi = \arctan\left(\frac{\gamma \omega_{\text{las}}}{\omega_{\text{Mie}}^2 - \omega_{\text{las}}^2}\right) \quad , \tag{C.7}$$

tandis que l'amplitude dipolaire

$$|\bar{\mathcal{D}}(\omega_l)| \sin(\phi) \propto \frac{\gamma \omega}{(\omega^2 - \omega_{\text{Mie}}^2)^2 + \omega^2 \gamma^2} \quad . \tag{C.8}$$

A la résonance, le déphasage est donc égal à $\pi/2$ tandis que l'amplitude dipolaire est maximale. Par contre, quand la fréquence laser s'écarte de la fréquence de Mie, l'amplitude mais aussi le déphasage diminuent rapidement et l'absorption est fortement réduite.

Publications

Liste des travaux publiés durant la préparation de la thèse

- ❒ **E. Giglio**, P.-G.Reinhard and E. Suraud, *"On violent excitations in metal clusters : a semi-classical approach"*, Comp. Mat. Scie., **17** (2-4) (2000) page 534-538

- ❒ **E. Giglio**, P.-G.Reinhard and E. Suraud, *"Semiclassical approach to metal clusters dynamics"*, J. Phys. **B 33**, L333 (2000)

- ❒ **E. Giglio**, P.-G.Reinhard and E. Suraud, *"Impact of two-body collisions on explosion dynamics of irradiated clusters"* J. Phys.**B 34**, L253 (2001)

- ❒ **E. Giglio**, P.-G.Reinhard and E. Suraud, *"Hybrid Ensemble Method for the UU collision term"*, Int. Jour. Mod. Phys., **C 12**, No 10, 1-13, (2001)

- ❒ **E. Giglio**, P.-G.Reinhard and E. Suraud, *"Semi-classical description of ionic and electronic dynamics in metal clusters"*, Ann. Phys. (Leibzig) **11** 291 (2002)

Bibliographie

[1] Daniel Koller, Michael C. Martin, László Mihály, György Mihály, Gábor Oszlányi, Gabriel Baumgartner et László Forró, *"Energy Gap in Superconducting Fullerides : Optical and Tunneling Studies"* Phys. Rev. Lett. **77** 4082 (1996)

[2] T. D. Donnelly, T. Ditmire, K. Neuman, M. D. Perry et R. W. Falcone, *"High-Order Harmonic Generation in Atom Clusters"* Phys. Rev. Lett **76** 2472 (1996)

[3] S.P. Gordon, T Donnelly, A. Sullivan, H. Hamster et R. W. Falcone Opt. Lett **19** 484 (1994)

[4] T. Ditmire, J. Zweiback, V.P. Yanovsky, T. E. Cowan, G.Hays et K.B. Wharton, *"Nuclear fusion from explosions of femtosecond laser-heated deuterium clusters"* Nature **398** (1999)

[5] W. D. Knight, K. Clemenger, W.A. de Heer, W.A. Saunders, M.Y. Chou et M.L. Cohen, *"Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters"*, Phys. Rev. Lett. **52** 2141 (1984)

[6] T. P. Martin, U. Näher et H. Schaber' *" Evidence for octahedral shell structure in aluminium clusters"*, Chem. Phys. Lett. **199**, 470 (1992)

[7] G. Mie, *"Beiträge zur Optik über Medien, speziell kolloidaler Metallösungen"* Ann. Phys. (Leibzig) **25** 377 (1908)

[8] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"Spectral signal from electronic dynamics in sodium clusters"* Ann. Phys. (NY) **255** 125 (1997)

[9] J. Babst et P.-G. Reinhard, *"A separable approach to linear response in Na clusters"*, Z. Phys. **D 42** 209 (1997)

[10] A. Domps, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"Two body collisions and relaxation in metal clusters"* Phys. Rev. Lett. **81** 5524 (1998)

[11] V. Weisskopf, *"Statistics and Nuclear Reactions"*, Phys. Rev. **52** 295 (1937)

[12] G.F. Bertsch et S. Das Gupta, *"A guide to microscopic models for intermediate energy heavy-ion collisions"*, Phys. Rep. **160** 190 (1988)

[13] A. Bonasera, F. Gulminelli et J. Moltitoris, *"The Boltzmann equation at the borderline. A decade of Monte Carlo simulations of a quantum kinetic equation"* Phys. Rep. **243** 1 (1994)

[14] Y. Abe, S. Ayik, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"On stochastic approaches of nuclear dynamics"* Phys. Rep. **275** 49 (1996)

[15] T. Ditmire, E. Springate, J.W.G. Tisch, Y.L. Shao, M.B. Mason, N. Hay, J.P. Marangos, et M.H.R. Hutchinson, *"Explosion of atomic clusters heated by high-intensity femtosecond laser pulses"* Phys. Rev. **A 57** 369 (1998)

[16] T. Döppner, S. Teuber, M. Schumacher, J. Tiggesbäumker et K.H. Meiwes-Broer, *"Charging dynamics of métal clusters in intense laser fields" App. Phys.* **B** (2000)

[17] S. Hunsche, T. Starczewski, A. l'Huillier, A. Persson, C.-G. Wahlström, H. B. van Linden van den Heuvell et S. Svanberg, *"Ionization and Fragmentation of C_{60} via Multiphoton-Multiplasmon Excitation"* Phys. Rev. Lett. **77** 1966 (1996)

[18] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, et K.H. Meiwes-Broer, *"Plasmon-Enhanced Multi-Ionization of Small Metal Clusters in Strong Femtosecond Laser Fields"* Phys. Rev. Lett. **82** 3783 (1999)

[19] T. Ditmire, R.A. Smith, J.W.G. Tisch, et M.H.R. Hutchinson, *"High Intensity Laser Absorption by Gases of Atomic Clusters"* Phys. Rev. Lett **78** 3121 (1997)

[20] R. Schlipper, R. Kusche, B. von Issendorff et H. Haberland, *"Multiple Excitation and Lifetime of the Sodium Cluster Plasmon Resonance"* Phys. Rev. Lett. **80** 1194 (1998)

[21] P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"Field amplification in Na clusters"* Eur. Phys. J **D 3** 175 (1998)

[22] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud et C.A. Ullrich, *"Nonlinear electron dynamics in metal clusters"* Phys. Rep. **337** 495 (2000)

[23] P.-G. Reinhard, E. Suraud et C.A. Ullrich, *"Ionization of metal clusters by ions in the Fermi velocity range"* Euro. Phys. J. **D 1** 303 (1998)

[24] L. Plagne et C. Guet, *"Highly ionized but weakly excited metal clusters in collisions with multicharged ions"* Phys. Rev. **A 59** 4461 (1999)

[25] E. Suraud et P.-G. Reinhard, *"Impact of Ionic Motion on Ionization of Metal Clusters under Intense Laser Pulses"* Phys. Rev. Lett. **85** 2296 (2000)

[26] F. Calvayrac *"Dynamique non-linéaire des électrons de valence dans les agrégats métalliques"* Annales de physique **23** (1998)

[27] M. Brack *" The Physics of simple metal clusters : self consistent jellium model and semi-classical approaches."* Rev. Mod. Phys. **65** 677 (1993)

[28] V. Bonacić-Koutecký, P. Fantucci et J. Koutecký *"Quantum chemistry of Small Clusters of Elements of Groups Ia, Ib and IIa : Fundaments Concepts, Predictions, and Interpretations of Experiments."* Chem. Rev. **91** 1035 (1991)

[29] Les initiales BBGKY dérivent des papiers suivant : M. Born et H. S. Green, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **A188** 10 (1946) N.N. Bogoliubov, *J. Phys. USSR* **10** 257,265 (1946) J. G. Kirkwood *J. Chem. Phys.* **14** 180 (1946) J. Yvon *La théorie des Fluides et l'Equation d'Etat* Hermann, Paris, (1935)

[30] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard et E. Suraud *"Nonlinear plasmon response in highly excited metallic clusters"* Phys. Rev. B **52** R17056 (1995)

[31] E. Runge et E.K.U. Gross *"Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems."* Phys. Rev. Lett. **52** 997 (1984)

[32] W. Kohn et L.J. Sham, *" Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects" Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)

[33] V. Peuckert, *"A new approximation method for electron systems."* J. Phys. **C 11** 4945 (1978)

[34] A. Zangwill et P. Soven, *"Density-functional approach to local-field effects in finite systems : Photoabsorption in the rare gases."* Phys. Rev. **A 21** 1561 (1980)

[35] J.P. Perdew et M. Levy, *"Comment on "Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue."* Phys. Rev. **B 56** 16021 (1997)

[36] J.F. Dobson *"Harmonic-potential theorem : Implications for approximate many-body theories"* Phys. Rev. Lett. **73** 2244 (1994)

[37] K. Yabana G.F.Bertsch *"Optical response of small carbon clusters"* Z. Phy. **D 42** 219 (1997)

[38] D. M. Ceperley et B.J. Alder, *"Ground state of the electron gas by a stochastic method"* Phys. Rev. Lett. **45** 566 (1980)

[39] O. Gunnarsson et B.I. Lundqvist, *"Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism."* Phys. Rev. **B 13** 4274 (1976)

[40] D.C. Langreth et M.J. Mehl, *"Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties"* Phys. Rev. **B 28** 1809 (1983)

[41] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *"Generalized Gradient Approximation Made Simple"* Phys. Rev. Lett. **77** 3865 (1996)

[42] J.P. Perdew et A. Zunger, *"Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems"* Phys. Rev. **B** 5048 (1981)

[43] C.A. Ullrich, U.J. Gossmann et E.K.U. Gross *"Time-Dependent Optimized Effective Potential"* Phys. Rev. Lett. **74** 872 (1995)

[44] E. Wigner *" On the quantum correction for thermodynamic equilibrium."* Phys. Rev. **40** 739 (1932)

[45] P. L'Eplattenier, E. Suraud et P.-G. Reinhard, *"The Husimi representation and the Vlasov equation"* Ann. Phys. (NY) **224** 426 (1995)

[46] P. L'Eplattenier, E. Suraud et P.-G. Reinhard, *" Dissipative features of the Vlasov equation in a simple model"* J. Phys. **A 28** 787 (1995)

[47] A. Domps, P. L'Eplattenier, P.-G. Reinhard, E. Suraud, *The Vlasov equation for Coulomb systems and the Husimi picture*, Ann. Phys. (Leipz.) **6** 455 (1997)

[48] L. Verlet *Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules* Phys. Rev. **159**, 98 (1967)

[49] K. Takahashi *"Wigner and Husimi Functions in Quantum Mechanics"*, J. Phys. Soc. Jap **55** 762 (1986)

[50] S. Goedecker, M. Teter et J. Hutter, *"Separable dual-space Gaussian pseudopotentiels"*, " Phys. Rev. **B 54** 1703 (1998)

[51] S. Kummel, M. Brack et P.-G. Reinhard, *"Ionic and electronic structure of sodium clusters up to $N = 59$"*, Phys. Rev. **B 62**, 7602 (2000)

[52] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt et H. Schmidt *"Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids"*, Phys. Rev. Lett. **78** 2192 (1997)

[53] L.Wilets, E.M. Henley, M. Kraft et A.D. Mackellar, *"Classical many-body model for heavy-ion collisions incorporating the Pauli principle*, Nucl. Phys. A **282** 341 (1977)

[54] S. Itchimaru, H. Yietomi et S. Tanaka *"Statistical physics of dense plasma : thermodynamics, transport coefficients and dynamic corrélations"*, Phys. Rep. **149** 91 (1987)

[55] W.G. Hoover, *"Computational Statistical Mechanics"* Amsterdam : Elsevier (1991)

[56] G. Welke, R. Malfliet, Ch. Grégoire, M. Prakash et E. Suraud, *" Collisional relaxation in simulations of heavy-ion collisions using Boltzmann-type equations"* Phys. Rev. **C 40** 2611 (1989)

[57] A. Domps, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"Semi-classical Electron Dynamics in Metal Clusters beyond Mean-Field"* Ann. Phys. (NY) **280** 211 (2000)

[58] P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"On dissipative Features of the Vlasov Equation. I. Relaxation in Vlasov Dynamics"* Ann. Phys. (NY) **239** 193 (1995)

[59] P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"On dissipative Features of the Vlasov Equation. II. Analysis of a Dissipative Pattern"* Ann. Phys. (NY) **239** 216 (1995)

[60] C. Jarzynski et G.F. Bertsch, *"Numerical convergence in solving the Vlasov equation"* Phys. Rev. **C 53** 1028 (1996)

[61] L. Plagne, Thèse de Doctorat, Grenoble (1999)

[62] N.W. Ashcroft et N.D. Mermin (1976), *Solid State Physics*, Philadelphia, PA : Saunders

[63] B. Montag et P.-G. Reinhard, *"The structure averaged jellium model for metal clusters."* Z. Phys. **D 32** 125 (1994)

[64] W. A. de Heer, *"The physics of simple metal clusters : experimental aspects and simple models" Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)

[65] J. C. Phillips et L. Kleinman, *"New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules"* Phys. Rev. **116** 287 (1959)

[66] P.-G. Reinhard, O. Genzken et M. Brack, *"From sumrules to RPA : 3. Optical response in metal clusters."* Ann. Phys. (Leipz.) **5** 576 (1996)

[67] J. Brey, N.F. Johnson et B.I.Halperin, *"Optical and magneto-optical absorption in parabolic quantum wells"* Phys. Rev. **B 40** 10647 (1989)

[68] G. Tobias, E.K.U. Gross, Chem Phys Lett **240** 141 ; 241 ; 635E (1995)

[69] P.-G. Reinhard, F. Calvayrac, C. Kohl, S. Kümmel, E. Suraud, C A Ullrich et M Brack, Eur. Phys. J. D **9** 111 (1999)

[70] C.A. Ullrich et al,Ann. Phys. **B 30** 5043 (1997)

[71] J.W. Serene et D. Rainer, Phys. Rep. **101** 221 (1983)

[72] E. Giglio, P.-G. Reinhard et E. Suraud, *"Hybrid ensemble methode for the evaluation of the UU collision term in a semi-classical approach" in press*

[73] A. Domps, P.-G. Reinhard et E. Suraud, Ann. Phys. (Leipz.) **6** 468 (1997)

[74] A.A. Vlasov et Zh. Eksp, Teor. Fiz **8** 291 (1938)

[75] F. Calvayrac, P.-G. Reinhard, E. Suraud, Ann. Phys. (NY) **225** 125 (1997)

[76] W. Ekardt, *"Work function of small metal particles : Self-consistent spherical jellium-background model"* Phys. Rev. **B 29** 1558 (1984)

[77] W.A. Harrison, *"Pseudopotentiels in the Theory of Metals"* Benjamin, New York (1976)

[78] R. O. Jones et O. Gunnarsson, Rev. Mod. Phys. **61** 689 (1989)

[79] G. Vignale et W. Kohn, *" Current-Dependent Exchange-Correlation Potential for Dynamical Linear Response Theory"* Phys. Rev. Lett. **77** 2037 (1996)

[80] G. Vignale, C.A. Ullrich et S. Conti, *" Time-Dependent Density Functional Theory Beyond the Adiabatic Local Density Approximation"* Phys. Rev. Lett. **79** 4878 (1997)

[81] F. Maulbetsch et J. S. Briggs, *"Angular distribution of electrons following double photoionisation"* J. Phys. **B 26** 1679 (1993)

[82] L. D. Landau et E. Lifshitz, *Mechanics of Fluids, Course of Theoretical Physics* Vol. 6 (Pergamon Press, Oxford,1987), 2nd ed ; *Theory*

of Elasticity, Course of Theoretical Physics Vol. 7 (Pergamon Press, Oxford,1986), 3rd ed.

[83] A. Bonasera, F. Gulminelli et P. Schuck, Nuclear Phys. **545** 71c (1992)

[84] T.-Y. Wu, T. Ohmura, *Quantum theory of scattering*, Prentice-Hall (1962)

[85] R. Balescu *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics* Wiley (1975)

[86] E.E.E. Campbell, G. Ulmer et I.V. Hertel, *"Delayed ionization of C60 and C70"* Phys. Rev. Lett. **67** 1986 (1991)

[87] K. Hansen, Proceedings of ISSPIC 7, Surface Science Reviews and Letters (1996)