# Возбуждение и ионизация кластеров натрия сильным электромагнитным полем

### © Л.И. Куркина

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

E-mail: kurkina@itp.nsc.ru

#### (Поступила в Редакцию 5 апреля 2001 г.)

В рамках теории функционала плотности и модели "желе" путем прямого численного решения нестационарного уравнения Кона–Шэма исследованы возбуждение и ионизация малых кластеров натрия под действием фемтосекундных световых импульсов с максимальной интенсивностью  $5 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> и энергией фотонов от 1 до 3 eV. Изучена зависимость степени ионизации от интенсивности, длительности и частоты световых импульсов, а также от размера кластера. Показано, что эффективность процессов определяется главным образом интенсивностью поля, а не полной энергией импульса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-03-33043 и 99-15-96028).

Фотовозбуждение электронов является важным инструментом в изучении конденсированных сред, в том числе и атомных кластеров. Большое количество теоретических и экспериментальных работ посвящено металлическим кластерам в слабых внешних полях (например, [1-10]). Одним из наиболее результативных подходов к описанию взаимодействия атомных кластеров с электромагнитным излучением является нестационарная теория функционала плотности [11]. Для кластеров в слабых полях эта теория используется в очень эффективном линеаризованном варианте, который в сочетании с моделью "желе" дает результаты, находящиеся в настоящий момент в наилучшем согласии с экспериментальными данными [1-6]. Недавно начались эксперименты на кластерах в поле коротких (фемтосекундных) лазерных импульсов большой интенсивности, которые индуцируют в кластерах сильные электронные возбуждения [12-14]. Отклик кластеров на сильное лазерное поле является нелинейным и включает многофотонную ионизацию и фрагментацию кластеров. В связи с этим теория линейного отклика, а следовательно, и линеаризованный метод функционала плотности, который не ней основан, не могут применяться для исследования электронных систем в сильных полях. Однако общий формализм функционала плотности не использует теорию возмущений и вполне пригоден для изучения нелинейных эффектов. В данной работе путем прямого численного решения одномерного нестационарного уравнения Конта-Шэма для модели "желе" исследована ионизация кластеров Na<sub>N</sub> под действием сильных фемтосекундных световых импульсов в области энергий от 1 до 3 eV. Рассматривались кластеры с "магическим" числом валентных электронов N = 8, 20 и 40, которые в модели "желе" соответствуют сферам с замкнутыми электронными оболочками. Изучена зависимость степени ионизации от интенсивности, длительности и частоты световых импульсов, а также от размера кластера. Рассчитано изменение кинетической

энергии электронов, оставшихся в кластерах, в процессе взаимодействия с лазерными импульсами.

#### 1. Формализм

Проведенное в работе исследование электронных возбуждений в малых металлических кластерах под действием сильного лазерного поля основано на прямом численном решении нестационарного уравнения Шредингера (здесь и далее используется атомная система единиц  $|e| = m = \hbar = 1$ )

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi_j(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + V(\mathbf{r},t)\right]\Psi_j(\mathbf{r},t) \qquad (1)$$

для сферы-"желе" во внешнем потенциале  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$ , обусловленном электромагнитным полем. В рамках теории функционала электронной плотности одноэлектронный эффективный потенциал  $V(\mathbf{r}, t)$  в уравнении (1) строится следующим образом:

$$V(\mathbf{r},t) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r},t) + \int \frac{n(\mathbf{r}',t) - n^{+}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{\text{xc}}(\mathbf{r},t), \quad (2)$$

(в этом случае уравнение (1) является уравнением Кона–Шэма). Электронная плотность кластера-"желе"  $n(\mathbf{r}, t)$  рассчитывается через одноэлектронные волновые функции заполненных состояний

$$n(\mathbf{r},t) = \sum_{j} |\psi_j(\mathbf{r},t)|^2.$$

Радиальное распределение  $n^+(r)$  жесткого положительного фона "желе" радиуса R определяется как

$$n^+(r) = \frac{3}{4\pi r_s^3} \Theta(R-r)$$

Здесь  $r_s$  — электронный радиус Вигнера–Зейтца (для натрия  $r_s = 3.98a_0$ , где  $a_0$  — боровский радиус),

 $\Theta(R-r)$  — ступенчатая функция Хевисайда, радиус положительного фона "желе" R (который рассматривается как радиус кластера) связан с числом валентных электронов в кластере N посредством соотношения  $R = N^{1/3}r_s$ . Для обменно-корреляционного потенциала  $V_{\rm xc}(\mathbf{r}, t)$  использовалось стационарное локальное выражение Воско и др. [15].

Если предположить, что кластер взаимодействует со световым импульсом, линейно поляризованным вдоль оси *z*, и ограничиться дипольным приближением, то внешний потенциал можно представить в виде

$$V_{\rm ext}(\mathbf{r},t) = zE(t)\cos\omega t.$$

Напряженность электрического поля E(t) задавалась в виде функции Гаусса.

Чтобы сохранить сферическую симметрию задачи, перейдем к сферическим координатам. Для этого представим  $z = r \cos \theta$  (где  $\theta$  — угол между радиус-вектором **r** электрона и электрическим вектором **E** электромагнитной волны) и усредним  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t)$  по угловым переменным. В результате получим

$$V_{\text{ext}}(r,t) = \frac{2r}{\pi} E(t) \cos \omega t.$$
(3)

Следует отметить, что использование сферическисимметричной модели ограничивает наше исследование одночастичными возбуждениями, отделяя их от дипольных поверхностных плазменных колебаний, которые также участвуют в поглощении кластерами электромагнитного излучения [10–12,16]. Подобное сферическое приближение недавно успешно использовалось в [17] при описании многократной ионизации кластеров натрия сильным электромагнитным полем в модели Томаса-Ферми.

Уравнение (1) с потенциалом (2)–(3) сводится к одномерному по отношению к пространственным координатам (радиальному) нестационарному уравнению Кона–Шэма, которое решалось методом, предложенным в [18], с шагом по времени  $2.5 \times 10^{-18}$  s. Начальное состояние рассчитывалось путем самосогласованного решения стационарного уравнения Кона–Шэма для сферического кластера-"желе" [19]. Решение уравнения (1) позволяет исследовать электронную эмиссию из металлических кластеров под действием сильных световых импульсов. Эмиссия оценивалась по уменьшению количества валентных электронов в сферической области радиуса  $R_{\rm box} = 1.5R$ , центр которой совпадает с центром кластера

$$N_{
m esc}(t) = 4\pi \int_{0}^{R_{
m box}} [n(r, 0) - n(r, t)] r^2 dr.$$

Возбуждение электронов в высоколежащие связанные состояния также должно находить отражение в спектрах  $N_{\rm esc}$ , если эти состояния частично лежат за пределами  $R_{\rm box}$ .

#### 2. Результаты

Формализм, описанный в предыдущем разделе, был использован для исследования ионизации малых кластеров-"желе" натрия под действием световых импульсов с длиной на половине высоты T = 10, 20, 40, 100 и 200 fs (полная длина — 25, 50, 100, 250 и 500 fs соответственно; далее под длиной импульса будем подразумевать величину Т), максимальной интенсивностью  $I_0 = 5 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14} \, \text{W/cm}^2$  и энергией фотонов  $\omega$  от 1 до 3 eV с шагом 0.05 eV. На рис. 1 показаны зависимости  $N_{\rm esc}(t)$  для процесса взаимодействия кластера Na<sub>8</sub> с импульсами длительностью 40 fs, имеющими максимальную интенсивность  $2.5 \times 10^{13} \, \text{W/cm}^2$  и различные энергии фотонов. Для характеристики результата взаимодействия кластера со световым импульсом в целом функции  $N_{\rm esc}(t)$  были усреднены по последней трети импульса (в этой области их средние значения выходят на насыщение). Усредненные величины обозначены  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ . На рис. 2 представлены  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  для кластеров-"желе" Na<sub>8</sub>, Na<sub>20</sub> и Na<sub>40</sub> в поле световых импульсов, имеющих одинаковую интенсивность, но разную длительность (кривые 1 и 2), одинаковую длительность при разной интенсивности (кривые 1 и 5), а также одинаковую энергию при разной длительности и интенсивности (кривые 2-6). Как и следовало ожидать, увеличение длительности при сохранении интенсивности импульса или интенсивности импульса при сохранении длины ведет к росту электронной эмиссии (сравните кривые 1 и 2 на рис. 2 (T = 20и 200 fs) при  $I_0 = 5 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ , а также кривые 1 и 5



**Рис. 1.** Временная зависимость количества электронов  $N_{\rm esc}$ , вылетевших из кластера Na<sub>8</sub> в процессе взаимодействия с импульсом длительностью 40 fs (указана длина на половине высоты, полная длина составляет 100 fs), имеющим максимальную интенсивность  $2.5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> и энергию фотонов 1.80, 2.25 и 2.30 eV. *1* — огибающая импульса (в произвольных единицах).



**Рис. 2.** Спектральная зависимость количества электронов  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ , вылетевших из кластеров Na<sub>8</sub>, Na<sub>20</sub> и Na<sub>40</sub> в результате взаимодействия с лазерными импульсами различной максимальной интенсивности  $I_0$  и длительности T.  $I_0$  (10<sup>12</sup> W/cm<sup>2</sup>) и T (fs): I - 5 и 20, 2 - 5 и 200, 3 - 10 и 100, 4 - 25 и 40, 5 - 50 и 20, 6 - 100 и 10. Импульсы (2)–(6) несут одинаковую энергию.

для импульсов с длительностью 20 fs с интенсивностью в максимуме  $I_0 = 5 \times 10^{12}$  и  $5 \times 10^{13}$  W/cm<sup>2</sup> соответственно). При этом зависимость  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  от интенсивности более существенная по сравнению с зависимостью от длительности. Сопоставление результатов для импульсов, имеющих одинаковую энергию, но разную интенсивность и длительность, показывает, что количество вылетевших электронов увеличивается с ростом интенсивности дажет при соответствующем уменьшении длительности импульса. Ионизация возрастает также и при увеличении

размера кластера. При этом, если нормировать спектры  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  на квадрат радиуса кластера, то при энергиях фотона ниже 2 eV спектры для различных кластеров практически накладываются друг на друга, а в интервале от 2 до 3 eV, хотя размерная зависимость (связанная с особенностями энергетической структуры электронов в кластерах разного размера) сохраняется, происходит сближение максимальных значений  $\langle N_{\rm esc} \rangle / R^2$  (рис. 3).

Рассмотрим подробнее, как изменяются спектры  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ в зависимости от размера кластеров, интенсивности и длительности лазерных импульсов. При минимальной из рассмотренных интенсивностей  $I_0 = 5 \times 10^{12} \, \mathrm{W/cm^2}$ лазерных импульсов спектры  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  отражают электронную структуру основного состояния кластеров и поэтому, скорее всего, связаны с резонансным однофононным поглощением. Так, для кластера-"желе" Na<sub>8</sub> (электронная конфигурация:  $1s^2 1p^6$ ) увеличение  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  в области энергий ниже 2 eV может быть обусловлено переходами электронов с 1*p*-оболочки на вышележащие 1*d* и 2*s* дискретные уровни (энергии этих переходов по результатам расчета основного состояния кластера методом функционала плотности равны 1.21 и 1.90 eV соответственно). Порог однофононной ионизации 1р-оболочки составляет 3.23 eV. Между 2 и 3 eV спектр  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  близок к нулю из-за отсутствия разрешенных электронных переходов (еще раз отметим, что в данном подходе не учитываются поверхностные плазменные колебания, энергия которых лежит именно в этой области). Для кластеров-"желе" Na<sub>20</sub>  $(1s^21p^61d^{10}2s^2)$  и Na<sub>40</sub>  $(1s^21p^61d^{10}2s^21f^{14}2p^6)$  ниже 2 eV также имеют место связанно-связанные переходы между дискретными уровнями с верхних заполненных оболочек (стационарная теория функционала плотности в отсутствие внешних полей дает для Na<sub>20</sub>:  $2s \rightarrow 2p - 1.9 \text{ eV}, 1d \rightarrow 1f - 1.13 \text{ eV}, 1d \rightarrow 2p - 1.80 \text{ eV};$ 



**Рис. 3.** Спектральная зависимость количества электронов  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ , вылетевших из кластеров Na<sub>8</sub> (1), Na<sub>20</sub> (2) и Na<sub>40</sub> (3) под действием лазерного импульса с T = 20 fs и максимальной интенсивностью  $10^{14}$  W/cm<sup>2</sup>.  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  нормировано на квадрат радиуса кластеров.



**Рис. 4.** Схематическое изображение изменения положения одноэлектронного энергетического уровня  $E_j$  в кластере-"желе" в результате надбарьерной ионизации под действием светового импульса, достигающего максимальной интенсивности в момент времени  $T_{\text{max}}$ .

для Na<sub>40</sub>:  $2p \rightarrow 3s - 1.21 \text{ eV}, 1f \rightarrow 2d - 1.74 eV),$ а пороги однофононной ионизации составляют для обоих кластеров около 2.7 eV. В спектрах  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  при  $I_0 = 5 \times 10^{12} \, \mathrm{W/cm^2}$  максимумы находятся несколько ниже этих значений, что может быть связано с поляризацией кластеров под действием внешнего электрического поля, которая приводит к повышению энергий одноэлектронных состояний, однако слабо меняет расстояние между энергетическим уровнями [20]. При увеличении интенсивности лазерных импульсов высота главных пиков в спектрах  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  увеличивается, они расширяются, усложняются и сдвигаются в сторону более высоких энергий (особенно ярко смещение проявляется в спектрах Na<sub>8</sub>). Уширение и смещение главных максимумов связано, прежде всего, с началом надбарьерной ионизации, на которую накладывается резонансное поглощение. (Как показали наши расчеты эффективного потенциала  $V(\mathbf{r}, t)$ , условия для надбарьерного вылета электронов из кластеров реализуются в рассмотренных случаях (рис. 2) при интенсивностях  $I_0 \ge 1 \times 10^{13} \, \text{W/cm}^2$ ). Надбарьерная ионизация кластеров в переменном поле происходит ступенчато (в отрезки времени вблизи максимума импульса, когда величина  $\cos \omega t$  в  $V_{\text{ext}}(r, t)$ принимает значения, близкие к -1). В процессе взаимодействия кластера с импульсом надбарьерная ионизация начинается раньше резонансной и приводит к снижению одноэлектронных энергетических уровней в кластере и увеличению расстояния между уровнями, в результате чего резонансное поглощение происходит при более высоких энергиях, чем следует из невозмущенного энергетического спектра. Проиллюстрируем этот процесс с помощью рис. 4. В рассматриваемом интервале частот надбарьерная ионизация слабо зависит от частоты излучения. Поэтому в процессе взаимодействия кластера с импульсами, имеющими одинаковую интенсивность и длительность, но разную энергию фотонов, смещение энергетических уровней вследствие надбарьерной ионизации происходит приблизительно одинаково от положения  $E_i^0$  (в отсутствие внешнего возмущения) до  $E_i^T$ 

(в максимуме импульса). Если энергия фотонов лежит в интервале от  $E_i^0$  до  $E_i^T$ , то как только энергия фотона совпадает с энергией связанно-связанного или связанносвободного перехода электрона, происходит резонансное возбуждение и/или ионизации. При этом чем больше энергия фотона, тем позже происходит резонанс. На рис. 1 показаны временные зависимости  $N_{\rm esc}(t)$  для кластера Na<sub>8</sub> при взаимодействии с лазерным импульсом длительностью 40 fs с энергиями фотонов 1.80, 2.25 и 2.30 eV. В первом случае  $\langle N_{\rm esc} \rangle = 1.523$ , во втором —  $\langle N_{\rm esc} \rangle = 1.803$ , в третьем —  $\langle N_{\rm esc} \rangle = 0.169$ . Как видно из рисунка, при энергии фотона 1.80 eV резкое увеличение  $N_{\rm esc}$  происходит раньше, чем при  $\omega = 2.25$  eV. Вылет электронов из кластера в обоих случаях связан с ионизационным распадом возбуждения 1*p*-электронов на вышележащие оболочки. При  $\omega = 2.30 \,\mathrm{eV}$  резонанс не наблюдается, так как энергетические уровни в кластере не успевают в результате надбарьерной ионизации опуститься до необходимого значения. Чем выше интенсивность излучения, тем больше надбарьерная ионизация. Как следствие ниже опускаются одноэлектронные энергетические уровни, сильнее расширяются и сдвигаются в сторону высоких энергий резонансные максимумы в спектрах  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  (рис. 2). С увеличением интенсивности импульсов спектры становятся более сложными, что может быть обусловлено усилением многофотонного механизма поглощения.



**Рис. 5.** Временная зависимость изменения кинетической энергии  $\Delta W_{\rm kin}$  электронов, оставшихся в кластере Na<sub>8</sub> в процессе взаимодействия с импульсом длительностью 40 fs, имеющим максимальную интенсивность 2.5 × 10<sup>13</sup> W/cm<sup>2</sup> и энергию фотонов 1.80, 2.25 и 2.30 eV. *1* — огибающая импульса (в произвольных единицах).

**Рис. 6.** Спектральная зависимость изменения кинетической энергии  $\langle \Delta W_{\rm kin} \rangle$  электронов, оставшихся в кластере Na<sub>40</sub> под действием лазерных импульсов различной максимальной интенсивности  $I_0$  и длительности T.  $I_0$  ( $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) и T (fs): I - 5 и 20, 2 - 10 и 100, 3 - 50 и 20. Импульсы (2) и (3) несут одинаковую энергию.

Как уже отмечалось выше, влияние длительности импульса на спектр ионизации кластеров менее значительно в сравнении с интенсивностью поля. Как видно из рис. 2 (кривые 1 и 2 для импульсов с одинаковой интенсивностью  $I_0 = 5 \times 10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> и T = 20 и 200 fs соответственно), увеличение длительности импульса при сохранении максимальной интенсивности влияет главным образом на резонансное (одно- и многофотонное) поглощение, приводя к росту резонансных максимумов. В случае более сильных полей при изменении длительности импульсов изменяется также "тонкая" структура спектров  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ .

На рис. 5 представлено изменение кинетической энергии  $\Delta W_{\rm kin}(t)$  электронов, оставшихся в кластере Na<sub>8</sub>, в процессе взаимодействия с лазерными импульсами, имеющими те же параметры, что и на рис. 1 для  $N_{\rm esc}(t)$ .  $\Delta W_{\rm kin}(t)$  рассчитывалось как разность между кинетической энергией электронов, находящихся внутри сферического "ящика" с радиусом R<sub>box</sub> в заданный момент времени t, и кинетической энергией электронов в невозмущенном кластере при t = 0. Отчетливо видна корреляция в поведении  $N_{\rm esc}(t)$  и  $\Delta W_{\rm kin}(t)$ . Следует отметить сильную "раскачку"  $\Delta W_{\rm kin}(t)$  в процессе взаимодействия кластера с импульсом, которая в отсутствие резонансного поглощения (рис. 5 для  $\omega = 2.30 \,\text{eV}$ ) затухает к концу импульса, не приводя в итоге к заметным изменениям кинетической энергии кластерных электронов.

Для анализа изменения кинетической энергии электронов в кластере в результате взаимодействия с лазерным импульсом в целом было проведено усреднение  $\Delta W_{\rm kin}(t)$ по последней трети импульса (как и для  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ ). Расчет показал, что структура усредненных спектров  $\langle \Delta W_{\rm kin} \rangle$ (рис. 6) повторяет структуру соответствующих спектров  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ . Как и следовало ожидать, наиболее эффективная "закачка" энергии в кластер происходит во время резонансного однофотонного поглощения. Однако зависимость  $\langle \Delta W_{\rm kin} \rangle$  от размера кластера более существенная, чем для  $\langle N_{\rm esc} \rangle$ . Если величина  $\langle N_{\rm esc} \rangle$  при энергиях фотонов ниже 2 eV в среднем пропорциональна квадрату радиуса кластера, то значение  $\langle \Delta W_{\rm kin} \rangle$  пропорционально радиусу кластера в четвертой степени (выше 2 eV зависимость более сложная и связана с проявлениями особенностей энергетического спектра электронов в кластерах разного размера).

Таким образом, проведенные в данной работе исследования взаимодействия кластеров с сильными лазерными импульсами показывают, что при большой мощности импульсов одночастичные механизмы поглощения электромагнитного излучения могут приводить к многократной ионизации и нагреву металлических кластеров. При этом эффективность процесса определяется главным образом интенсивностью поля, а не полной энергией импульса.

## Список литературы

- [1] W. Ekardt. Phys. Rev. Lett. 52, 21, 1925 (1984).
- [2] W. Ekardt. Phys. Rev. B31, 10, 6360 (1985).
- [3] M.J. Puska, R.M. Nieminen, M. Manninen. Phys. Rev. B31, 6, 3486 (1985).
- [4] D.E. Beck. Phys. Rev. **B35**, 14, 7325 (1987).
- [5] A. Rubio, L.C. Balbas, J.A. Alonso. Phys. Rev. B45, 23, 13 657 (1992).
- [6] L.I. Kurkina, O.V. Farberovich. Phys. Rev. B54, 20, 14791 (1996).
- [7] K. Selby, M. Vollmer, J. Masui, V. Kresin, W.A. de Heer, W.D. Knight. Phys. Rev. B40, 8, 5417 (1989).
- [8] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, W.A. de Heer, A. Scheidemann, W.D. Knight. Phys. Rev. B43, 6, 4565 (1991).
- [9] W.A. de Heer. Rev. Mod. Phys. 65, 3, 611 (1993).
- [10] M. Brack. Rev. Mod. Phys. 65, 3, 677 (1993).
- [11] E.K.U. Gross, W. Kohn. Adv. Quant. Chem. 21, 1, 255 (1990).
- [12] T. Ditmire, T. Donnelly, A.M. Rubenchik, R.W. Falcone, M.D. Perry. Phys. Rev. A53, 5, 3379 (1996).
- [13] R. Schlipper, R. Kusche, B. von Issendorf, H. Haberland. Phys. Rev. Lett. 80, 6, 1194. (1998).
- [14] L. Köller, M. Schumacher, J. Köhn, S. Teuber, J. Tiggesbäumker, K.H. Meiwes-Broer. Phys. Rev. Lett., 82, 19, 3783 (1999).
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Can. J. Phys. 58, 8, 1200 (1980).
- [16] C.F. Ullrich, P.-G. Reinhard, E. Suraud. Eur. Phys. J. D9, 1–4, 407 (1999).
- [17] М.Б. Смирнов, В.П. Крайнов. ЖЭТФ 115, 6, 2014 (1999).
- [18] С. Кунин. Вычислительная физика. Мир, М. (1992). 518 с. [S.E. Koonin. Computational Physics. Addison-Wesley Publishing Company (1986)].
- [19] Л.И. Куркина. ФТТ 43, 4, 759 (2001).
- [20] L.I. Kurkina, O.V. Farberovich. Z. Phys. D37, 4, 359 (1996).

