

NOTE TO USERS

This reproduction is the best copy available.

UMI[®]

Université de Sherbrooke

Description de la photoionisation de l'eau au moyen d'impulsions laser fs à 790nm
dans le régime d'autofocalisation. Applications possibles dans le domaine de la
radiobiologie

par

Tiberius Brastaviceanu

Département de médecine nucléaire et radiobiologie

Mémoire présenté à la Faculté de médecine en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences
(M.Sc.) en radiobiologie.

Septembre 2004

© Tiberius Brastaviceanu, 2004



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

ISBN: 0-494-05884-6

Our file *Notre référence*

ISBN: 0-494-05884-6

NOTICE:

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

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

AVIS:

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

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

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

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

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

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


Canada

TABLE DE MATIÈRE

1.	Introduction	1
2.	Théorie	9
2.1.	INTERACTION DU RAYONNEMENT LASER AVEC LA MATIÈRE : PHOTOIONISATION	10
2.1.1.	La photoionisation du point de vue empirique	12
2.1.2.	Ionisation multiphotonique/tunnel (IMP/T)	15
2.1.3.	Avalanche d'ionisation (AI)	19
2.1.4.	MPI/T et AI dans le contexte des impulsions laser fs	22
2.1.5.	Autres aspects importants pour la photoionisation	26
2.1.5.1.	Degré d'impureté du matériau	26
2.1.5.2.	Spectre d'énergie des électrons libres	27
2.1.5.3.	Les ionisations multiples	28
2.2.	L'ÉLECTRON SOLVATÉ	29
2.2.1.	La délocalisation	34
2.2.2.	La recombinaison	37
2.3.	PROPAGATION NON LINÉAIRE DES IMPULSIONS LASER DE HAUTE PUISSANCE : L'AUTOFOCALISATION	38
2.3.1.	Explication du phénomène	40
2.3.1.1.	Les modèles	44
2.3.1.2.	Les filaments de lumière et leurs caractéristiques	50
2.3.1.3.	Régime ns	58
2.3.1.4.	Régime sub-ps	60
2.3.2.	Autres informations utiles	62
2.3.2.1.	Durée de l'impulsion vs durée du champ intense	63
2.3.2.2.	La longueur d'onde de l'impulsion	64
2.3.2.3.	Autofocalisation et génération du continuum	64
2.3.2.4.	Utilisation des lentilles	65
2.3.2.5.	Zone de filamentation et zone de breakdown	66
2.3.2.6.	Distribution spatiale des filaments	67
2.3.3.	Quelques chiffres importants	68
2.4.	EFFETS DE LA RADIATION SUR LA MATIÈRE, LE CAS DE L'EAU	69
2.4.1.	La partie physique	72
2.4.1.1.	La radiation particulaire	73
2.4.1.2.	La radiation photonique et les neutrons	78
2.4.2.	Partie physico-chimique	81
3.	Matériel et méthodes expérimentales	84
3.1.	SYSTÈME LASER	84
3.1.1.	Le Millenia (no. 1 sur la photo 3.1-1)	85
3.1.2.	Le Tsunami (no. 2 sur la photo 3.1-1)	85
3.1.3.	Le Merlin (no. 3 sur la photo 3.1-1)	86
3.1.4.	Le Spitfire (no. 4 sur la photo 3.1-1)	86
3.1.5.	L'OPA (no. 5 sur la photo 3.1-1)	87
3.1.6.	L'Autocorrélateur	88
3.1.7.	Montage expérimental	88
3.1.8.	Tableaux	97
4.	Résultats expérimentaux et discussion	102
4.1.	IDENTIFICATION EXPÉRIMENTALE DE L'ÉLECTRON SOLVATÉ	103
4.2.	DISTRIBUTION SPATIALE DES ÉLECTRONS SOLVATÉS LE LONG DE LA TRAJECTOIRE DE L'IMPULSION POMPE	113
4.2.1.	Structure de la distribution spatiale de la population d'électrons solvatés, filaments d'électrons	117
4.2.1.1.	Premier point : longueur et position des filaments en fonction de l'intensité de la pompe	119
4.2.1.2.	Deuxième point : autofocalisation et génération du continuum	121
4.2.1.3.	Troisième point : caractère hétérogène de la distribution spatiale des électrons solvatés	123

4.2.1.4.	Quatrième point : familles de filaments	131
5.	La photolyse et la radiolyse : ressemblances et différences	133
5.1.	COMPARAISON ENTRE LA RADIOLYSE ET LA PHOTOLYSE PAR IMPULSION FS À 790NM, EN RÉGIME D'AUTOFOCALISATION	136
5.1.1.	Les électrons, les protons et les ions	139
5.1.2.	Les rayons X et γ	141
6.	Conclusion	144
7.	Remerciements	146
8.	Liste de références	147

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figures

Figure 2.2-1	: Spectre d'absorption de l'électron solvaté -----	31
Figure 2.2.1-1	: Spectre d'absorption de l'électron solvaté et présolvaté -----	36
Figure 2.2.2-1	: Cinétique de l'électron solvaté -----	38
Figure 2.3.1.1-1	: Images autofocalisation -----	49
Figure 2.3.1.2-1	: Filament -----	56
Figure 2.3.2.6-1	: Image autofocalisation (plan transversal)- -----	68
Figure 2.4.1.1-1	: Traces d'ionisation -----	78
Figure 2.4.1.2-1	: Section efficace effet photoélectrique -----	79
Figure 2.4.1.2-2	: Spectre d'énergie et section efficace Compton -----	80
Figure 3.1-1	: Système laser -----	84
Figure 3.1.5-1	: Principe de l'OPA -----	87
Figure 3.1.7-1	: Montage expérimental -----	90
Figure 3.1.7-2	: Recouvrement des faisceaux, <i>Sonde</i> et <i>Pompe</i> -----	95
Figure 4.1-1	: Absorption à différentes longueurs d'ondes -----	105
Figure 4.1-2	: Spectre du continuum-----	106
Figure 4.1-3	: Absorption à différentes longueurs d'ondes -----	108
Figure 4.1-4	: Cinétique à 720nm -----	109
Figure 4.1-5	: Cinétique à 720nm -----	110

Figure 4.1-6	: Cinétique à différentes longueurs d'ondes	110
Figure 4.2.1	: Scan horizontal à 720nm	116
Figure 4.2.2	: Spectre de la Sonde	116
Figure 4.2.3	: Spectre de la Pompe	117
Figure 4.2.1-1	: Scan vertical	119
Figure 4.2.1.1-1	: Scan horizontaux à différentes longueurs d'ondes	120
Figure 4.2.1.2-1	: Photos du continuum	122
Figure 4.2.1.3-1	: Scan horizontal à 720nm	125
Figure 4.2.1.3-2	: Histogramme des différences	127
Figure 4.2.1.3-3	: Histogramme des différences	129

Tableaux

Tableau 1	: Spécifications du Millenia	97
Tableau 2	: Spécifications du Tsunami	98
Tableau 3	: Spécifications du Merlin	99
Tableau 4	: Spécifications pour le faisceau d'entrée (Tsunami)	99
Tableau 5	: Spécifications pour le faisceau de sortie du Spitfire	100
Tableau 6	: Spécifications de l'OPA (en régime fs)	100
Tableau 7	: Spécifications de l'OPA (en régime fs)	101
Tableau 4.1-1	: Spécifications pour les cinétiques de la figure 4.1-6	111
Tableau 4.2.1.1-1	: Statistique pour les courbes de la figure 4.2.1.1-1	121

LISTE DES ABRÉVIATIONS

fs	Femtoseconde
ps	Picoseconde
ns	Nanoseconde
m	Mètre
cm	Centimètre
mm	Millimètre
nm	Nanomètre
μm	Microns
I_{af}	Intensité seuil pour l'autofocalisation
I_{Bdo}	Intensité seuil pour le <i>breakdown</i> optique
P_{af}	Puissance seuil pour l'autofocalisation
P_{bd}	Puissance seuil pour le <i>breakdown</i> optique
Bd_o	<i>Breakdown</i> optique
IMP/T	Ionisation multiphotonique/tunnel
AI	Avalanche d'ionisation
$\bullet\text{OH}_{\text{aq}}$	Radical hydroxyl aqueux
e^-_{aq}	Électron solvaté
H^*_{aq}	Hydrogène aqueux
D.O.	densité optique

Université de Sherbrooke

Description de la photoionisation de l'eau au moyen d'impulsions laser fs à 790nm dans le régime d'autofocalisation. Applications possibles dans le domaine de la radiobiologie

par
Tiberius Brastaviceanu

Département de médecine nucléaire et radiobiologie

Mémoire présenté à la Faculté de médecine en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.) en radiobiologie.

septembre 2004

Résumé

Cette étude projète de décrire le processus de photoionisation de l'eau liquide par des impulsions laser de haute puissance. De nos analyses on peut dégager la possibilité de nouvelles applications des lasers femtoseconde dans le domaine de la radiobiologie. Cela est soutenu par les similitudes observées entre les effets sur l'eau de certains types de radiation et des impulsions laser fs, en comparant, pour ces deux situations, la distribution spatiale de la densité d'ionisation.

En agissant sur différents paramètres du faisceau laser, il est possible de contrôler la distribution spatiale de la densité d'ionisation. Pour fonder ce pouvoir de contrôle, nous devons faire appel à un corpus théorique, qui nous permet de relier nos actions sur certains paramètres physiques, aux effets résultants. Or, les caractéristiques de la distribution d'ionisation sont déterminées par la propagation de la lumière laser et par les mécanismes d'ionisation. Étant

donné la puissance élevée des impulsions utilisées, pour expliquer leur propagation à travers la matière nous devons nous mettre dans la perspective de l'optique non linéaire. Des études entreprises par d'autres chercheurs, jumelées aux conclusions de nos propres résultats, montrent que l'effet d'autofocalisation joue un rôle central dans les conditions expérimentales qui nous intéressent ici. Quant à l'aspect théorique de cet effet, nous avons adopté le modèle utilisé par l'équipe de S. L. Chin. En ce qui attrait à l'ionisation de la matière par un faisceau laser pulsé en régime de champ intense, nous faisons appel à deux mécanismes représentés par les modèles de l'ionisation multiphotonique/tunnel de Keldysh et par le modèle de l'avalanche d'ionisation développé par Shen.

À l'aide d'un montage d'absorption transitoire, nous pouvons mesurer, en temps réel, l'absorption des électrons solvatés. Faisant appel au modèle théorique sur l'autofocalisation, nous pouvons mettre en évidence des traces d'ionisation, sous forme de filaments, le long de la trajectoire des impulsions laser. Le diamètre de ces filaments est caractéristique du matériau et a été estimé, pour l'eau, à quelques microns. La longueur de ces formations filamenteuses d'ionisation varie avec l'intensité du faisceau laser, de zéro à quelques dizaines de millimètres. De plus, l'ordre de grandeur de la concentration volumique moyenne d'électrons solvatés, à l'intérieur des filaments, a été estimée à 10^{17} (électrons/cm³). Dans les situations où le breakdown optique est présent, la densité d'ionisation dépasse 10^{18} (électrons/cm³). Les caractéristiques de la distribution spatiale de la densité d'ionisation, provoquée par des impulsions laser en régime d'autofocalisation, sont, à notre avis, fort prometteuses pour la radiobiologie et la chimie sous rayonnement.

Les résultats expérimentaux présentés dans cette étude sont également importants pour la physique. En effet, c'est la première fois qu'une étude directe et en temps réel a été menée sur la distribution des électrons solvatés engendrée par une impulsion laser fs, en régime d'autofocalisation. Nos résultats corroborent les prédictions du modèle théorique portant sur la propagation non linéaire.

1. Introduction

Dans cette étude, nous allons décrire le processus de photoionisation de l'eau à l'aide des impulsions laser de haute puissance. Nos analyses montrent que, pour un choix judicieux des paramètres physiques, manipulables au cours de l'expérience, nous pouvons comparer les effets d'ionisation de l'eau obtenus à l'aide des impulsions laser, avec ceux obtenus à l'aide de certains types de radiation. Les similitudes se trouvent au niveau de la distribution spatiale de la densité d'ionisation. Ces résultats suggèrent des nouvelles applications des lasers fs dans le domaine de la radiobiologie.

Aujourd'hui, la radiation issue des réactions nucléaire ou produite au moyen des synchrotrons, ou des accélérateurs, est employée dans différents domaines de la recherche et dans différentes branches de la médecine. Un exemple intéressant est l'étude des effets des radicaux libres sur des macromolécules d'intérêt biologiques, comme les protéines et l'ADN. Dans ce type d'études, on fait appel à la radiolyse pour créer de manière contrôlée ces espèces hautement réactives, dont les plus importantes seraient : $\bullet\text{OH}_{\text{aq}}$, e^{-}_{aq} , $\text{OH}^{-}_{\text{aq}}$, $\text{H}^{\bullet}_{\text{aq}}$. Comme tout objet de la science, au fil du temps, la radiolyse a progressivement dépassé le statut d'objet d'études, pour assumer un rôle d'outil dans l'interminable quête du savoir. Ce passage a été rendu possible grâce à une maîtrise progressive de l'objet en question, dans différents contextes empiriques. Plus concrètement, pour les applications en radiobiologie mentionnées antérieurement, il a fallu apprendre à contrôler les rendements des produits radiolytiques primaires. Partant de ces observations sur la radiation et suivant notre intuition sur les nouvelles applications

possibles des lasers fs dans le domaine de la radiobiologie, nous nous proposons d'atteindre, au cours de cette étude, le même pouvoir de contrôle sur les produits issus de la photoionisation et la photodissociation de l'eau.

Il y a à peine une quarantaine d'années, le premier laser a vu le jour à Hughes Research Laboratories. Cet événement a bouleversé l'exploration de la matière. Nous avons aujourd'hui à notre disposition de sources émettant de la lumière cohérente allant du terahertz jusqu'au rayons X. Ces émissions peuvent être monochromatiques ou à spectre large, continues ou pulsées et peuvent atteindre, dans certains cas, des puissances de l'ordre du TW. L'expérience nous montre que les impulsions laser d'une puissance dépassant le MW ont la capacité d'ioniser et/ou de dissocier la matière. Ainsi, dans l'eau, les mêmes espèces produites par la radiolyse peuvent être créées à l'aide des impulsions laser ^{12, 13, 17, 22-25}. Cette dernière observation engendre une série de questions intéressantes. Si certain types de radiation et les émissions laser pulsées fs produisent des effets semblables sur la matière en ce qui concerne l'ionisation, la dissociation et la création des nouvelles espèces, on peut se demander jusqu'où l'analogie entre les deux reste valable. Peut-on, dans certaines applications, remplacer la radiation par la lumière laser ? Pour répondre à ces questions, nous devons caractériser minutieusement les processus à l'œuvre pendant l'interaction du rayonnement laser avec la matière. De surcroît, nous devons apprendre à contrôler les effets qui comportent un intérêt pratique. Notre étude s'inscrit dans cette tentative générale : apprivoiser les impulsions laser fs, pour des applications en radiobiologie. Toutefois, nous avons décidé de limiter notre

champ de recherche aux impulsions laser d'environ 100fs à 790nm et à l'eau liquide comme substance cible.

Pour arriver à décrire l'effet ionisant des impulsions laser fs sur l'eau, nous devons faire appel, bien évidemment, à l'expérimentation. Sur quelle entité physique mesurable pouvons-nous alors appuyer nos propos ? Sur l'électron solvaté. La présence des électrons solvatés démasque les processus d'ionisation qui prennent place pendant la propagation de l'impulsion lumineuse. Au fil des années, notre laboratoire a acquis une excellente expertise dans le domaine de la spectroscopie résolue dans le temps. Les efforts des membres de notre équipe ont porté fruits, et ont été gratifiés avec la publication de plusieurs résultats de recherche importants. Nous pouvons ainsi identifier ceux qui portent sur la photoionisation de l'eau et de différents alcools, à l'aide des impulsions laser fs à 620nm ²², mais aussi ceux qui concernent les mécanismes de solvation des électrons dans ces mêmes milieux ^{23-25, 42, 43}. En nous appuyant sur notre savoir-faire dans ce domaine, nous avons entrepris de mesurer, en temps réel, la distribution spatiale des électrons solvatés, qui est engendrée dans l'eau, le long de la trajectoire d'une impulsion laser de haute puissance.

C'est en mesurant l'absorption des électrons solvatés (autour de 720 nm), qui possède des caractéristiques très bien documentées, que nous arrivons à bâtir le portrait de la distribution spatiale de la densité de cette espèce. Toutefois, la mesure doit être faite avec une bonne résolution temporelle, puisque le retour à l'équilibre de l'eau, après le passage de l'impulsion ionisante, se fait en un temps de l'ordre de la nanoseconde. Nos

mesures ont été prises 50 ps après l'ionisation et notre montage nous donne une résolution temporelle suffisante d'environ 100fs. De plus, pour mettre en évidence les détails de la distribution spatiale de la photoionisation, nous avons aussi besoin d'une bonne résolution spatiale. Malheureusement, nos expériences nous permettent de mettre en évidence seulement une partie des détails; d'autres ne pourront être résolus qu'en faisant appel à des mesures de type optiques^a effectuées par d'autres équipes.

Nous avons employé un système laser de Spectra-Physics à Ti:Saphire. Ce système nous fournit des impulsions d'une durée de 70-130 fs, avec une longueur d'onde de 790 nm, et une énergie par impulsion de ≈ 1 mJ. Le montage utilisé est de type *Pompe-Sonde*, il nous permet de détecter la présence d'électrons solvatés à différents points de l'espace et à différents délais après le passage de l'impulsion ionisante. Comme *Sonde* nous avons utilisé des impulsions à 720nm et <130fs, produites par un OPA. La pompe résiduelle a été utilisée comme faisceau ionisant. Le lecteur peut se référer à la section 3.1 pour une description du montage expérimental utilisé. Des précisions sur la source laser y sont aussi présentées. Pour une brève description de l'électron solvaté, le lecteur peut se référer à la section 2.2.

Maîtrisant la mesure directe et en temps réel de la distribution spatiale d'électrons solvatés, nous pouvons chercher à contrôler cette distribution en agissant sur les différents paramètres du faisceau laser. Ainsi, nous devons coupler nos actions sur différents paramètres du faisceau de lumière aux effets obtenus en terme de

^a Il s'agit ici des mesures faites sur l'impulsion ionisante portant sur son spectre, sur la distribution spatiale et temporelle de l'intensité, sur sa durée, etc. Voir la référence 10 pour un exemple convaincant.

photoionisation. Pour y arriver, nous devons faire appel à l'optique non linéaire, qui explique la propagation des impulsions laser de haute puissance à travers la matière. Nous devons aussi faire appel aux différents mécanismes d'ionisation qui peuvent être à l'œuvre dans les conditions expérimentales qui nous concernent. En effet, des travaux entrepris par d'autres chercheurs, suggèrent que la propagation des impulsions laser de haute puissance et notamment le processus d'autofocalisation qu'elles subissent, jouent un rôle central pour les effets qui nous intéressent. Nos résultats empiriques appuient fortement ces propos. Dans cette étude, nous allons nous référer au modèle utilisé par l'équipe de S. L. Chin ^{7, 10, 38} pour l'autofocalisation. Comme mécanismes d'ionisation, nous allons faire appel au modèle de Keldysh ¹⁴ pour l'ionisation multiphotonique/tunnel (IMP/T) et à l'avalanche d'ionisation (AI) étudiée par Y. R. Shen. De plus, certains effets optiques subis par les impulsions ionisantes, au cours de leur propagation à travers l'échantillon d'eau, sont aussi porteurs d'information sur la photoionisation. Ces effets optiques sont plus faciles à observer que la population d'électrons solvatés elle-mêmes. Ainsi, ils vont nous servir pendant nos manipulations en tant que signes qualitatifs de différentes caractéristiques de la photoionisation. Ces signes prendront leur sens dans le schéma de l'optique non linéaire. Les éléments théoriques énumérés ci-dessus, nous permettent d'obtenir un cadre conceptuel qui rend possible le contrôle des effets ionisants des impulsions laser sur l'eau. Les sections 2.1 et 2.3 traitent respectivement de l'ionisation de la matière à l'aide de la lumière laser et de l'autofocalisation.

En termes plus concrets, en agissant sur les conditions de focalisation du faisceau, sur la durée des impulsions, sur leur intensité et sur leur longueur d'onde, nous pouvons

modifier de manière prévisible et tout à fait contrôlée la distribution spatiale de la densité d'ionisation. Nos efforts nous ont conduits à identifier les conditions physiques qui nous permettent d'obtenir des traces d'ionisation ayant des caractéristiques très intéressantes, à notre avis, pour la radiobiologie. Il s'agit des distributions filamenteuses d'électrons solvatés; chaque filament a un diamètre autour $10\mu\text{m}$ ^{7, 8, 10}, une longueur contrôlable pouvant aller de 0 à quelques millimètres, et contient une densité moyenne d'électrons solvatés de l'ordre de 10^{17} - 10^{18} électrons/cm³. D'autres études suggèrent que ces électrons soient distribués de manière presque homogène à l'intérieur des filaments. De surcroît, l'intensité de la lumière qui traverse ces régions aurait une distribution très lisse et une valeur maximale qui dépendrait du milieu ²⁶. Dans certaines conditions, il est même possible de joindre à une extrémité de cette formation filamenteuse une région d'ionisation intense, où la densité de la charge peut se situer entre 10^{18} à 10^{20} électrons/cm³ ^{7, 37, 38}. Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que ces caractéristiques sont spécifiques au régime fs et pour des intensités qui dépassent le seuil d'autofocalisation.

Afin de tracer un lien direct entre nos résultats et les préoccupations courantes des chercheurs dans le domaine de la radiobiologie, nous avons fait une comparaison entre les effets sur l'eau de certains types de radiation et ceux que nous avons obtenus à l'aide des impulsions laser. Les ressemblances entre ces deux situations sont étonnantes. Nos résultats seront présentés et analysés aux chapitres 4 et 5.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, nos mesures expérimentales se résument à la détection d'une seule espèce engendrée à la suite de l'interaction des impulsions laser de haute puissance avec l'eau. Cette espèce est l'électron solvaté. Cependant, une grande variété d'autres produits importants sont créés pendant cette interaction, et prennent part à une chimie très complexe. Certains de ces produits, comme OH_{aq} , H_{aq} , H_3O^+ et le H_2O_2 , ont déjà fait l'objet d'études plus approfondies ^{12, 13, 17-19}. Nous croyons qu'il est important de poursuivre le travail pour bâtir un portrait complet de la photolyse. Ainsi, il serait intéressant de connaître la distribution spatiale de tous les produits importants, et cela, à différents intervalles de temps après le passage de l'impulsion ionisante.

La structure thématique principale de cette étude est la suivante. Au chapitre 2 *Théorie*, nous traitons en premier lieu de l'interaction du rayonnement laser avec la matière et particulièrement de l'ionisation. Par la suite, nous présentons une brève description de l'électron solvaté, qui est l'espèce créée à partir des électrons éjectés par photoionisation. Nous poursuivons avec une description de la propagation non linéaire des impulsions laser de haute puissance dans la matière, en mettant l'accent sur l'effet de l'autofocalisation. Par la suite, nous passons en revue rapidement les effets de la radiation sur la matière, afin de les comparer avec les effets induits par des impulsions laser. Au chapitre 3 *Matériel et méthodes expérimentales*, nous décrivons en premier lieu les différentes composantes de notre système laser et en second lieu notre montage expérimental. Les résultats expérimentaux seront présentés et discutés au chapitre 4 *Résultats expérimentaux et discussion*. Finalement, au chapitre 5 *La photolyse et la*

radiolyse : ressemblances et différences, nous passons en revue les similitudes entre les effets sur l'eau de la radiation et des impulsions laser fs.

Mots clés : (photo)ionisation, (photo)dissociation, impulsions laser, radiation, électron solvate.

2. Théorie

Dans ce chapitre, notre préoccupation principale est de comprendre le phénomène d'ionisation de l'eau liquide, à l'aide des impulsions laser de haute puissance. Plus précisément, nous nous intéressons au cas des impulsions laser d'une durée d'environ 100fs, d'une longueur d'onde de 790nm et d'une énergie d'environ 0.4 mJ/impulsion. Nous avons décidé de commencer ce chapitre par une description des mécanismes responsables de la photoionisation. Nous allons faire appel à la théorie de Keldysh et à l'avalanche d'ionisation. Par la suite, à la section 2.2, nous allons donner une brève description des électrons solvatés, qui sont issus de la photolyse. Nous allons aussi traiter brièvement du processus de solvation. Il faut bien souligner l'importance de l'électron solvaté, qui est l'élément empirique sur lequel se base l'ensemble de notre étude. À la section 2.3, nous allons nous pencher sur la propagation des impulsions laser fs à travers la matière. Notamment, nous allons traiter du phénomène d'autofocalisation, qui joue un rôle majeur dans les conditions de nos expériences. Les sections mentionnées ci-dessus vont nous éclairer sur le processus de photoionisation et sur le lien entre la distribution spatiale de la densité d'ionisation et la propagation des impulsions laser à travers l'eau. En d'autres mots, elles vont nous aider à relier les paramètres contrôlables du faisceau laser et la distribution spatiale de la densité d'ionisation. Pour mettre la photolyse, tel que décrite tout au long de notre travail, dans le contexte de la radiobiologie, nous allons la comparer à la radiolyse. En vue de nous préparer à cette comparaison, qui sera élaborée au chapitre 5, nous avons consacré la dernière section à la radiolyse.

2.1. Interaction du rayonnement laser avec la matière :

photoionisation

Quels sont les mécanismes responsables pour la photoionisation dans le cas des impulsions laser de haute puissance ? Dans cette section, nous allons faire un survol de cette question. Notre but est de construire une image du processus de photoionisation dans le contexte expérimental qui nous concerne. Les références que nous avons répandu à travers ce texte complètent notre présentation et aident le lecteur à approfondir les aspects qu'il juge intéressants.

L'interaction du rayonnement laser avec la matière est un domaine très vaste et très complexe. Les effets dépendent de la structure du matériau^b ainsi que des propriétés de la lumière comme la longueur d'onde, l'état de polarisation, l'intensité et le temps pendant lequel le champ EM est appliqué (dans le cas des impulsions laser). Plusieurs mécanismes peuvent être actifs en même temps pendant l'interaction, tout en étant couplés les uns aux autres. L'effet global de la photoionisation peut être le résultat d'un mélange de différents mécanismes. Notre but est d'isoler ceux qui sont dominants dans les circonstances expérimentales qui nous concernent et de les analyser afin de comprendre le résultat final. Plusieurs études indépendantes suggèrent que l'ionisation multiphotonique/tunnel (IMP/T) et l'avalanche d'ionisation (AI) soient les principaux mécanismes responsables de l'ionisation de l'eau liquide par des impulsions laser de haute puissance dans l'IR et le IR-proche. Pour cette raison, nous leur avons réservé deux

^b Ici le mot structure réfère à la composition atomique et moléculaire du matériau ainsi qu'à son état d'agrégation.

sections où nous allons les examiner séparément et avec plus d'attention. Dans le cas de l'IMP/T, nous allons présenter le modèle de Keldysh et pour l'AI nous allons voir le modèle développé par Y. R. Shen. Au cours de la section 2.1.4, nous allons traiter ensemble ces deux mécanismes dans le contexte des impulsions laser. Nous allons voir comment ils se partagent les ressources et comment l'apport relatif de chacun à l'ionisation totale dépend des paramètres de l'impulsion laser pour un type de matériau donné.

Un effet important que nous avons omis de traiter en détail, c'est la photodissociation. De grands efforts expérimentaux et théoriques ont été déployés pour dévoiler les mécanismes impliqués. Il est intéressant de remarquer que, dans certains contextes, la photodissociation et la photoionisation peuvent se trouver en compétition. Étant donné l'importance de cet effet pour la radiobiologie, nous allons quand même faire quelques allusions au moment jugé opportun.

Mais avant de nous aventurer sur le terrain théorique de la photoionisation, examinons d'abord quelques faits expérimentaux sur lesquels se fondent les modèles que nous allons bientôt explorer. En se donnant des critères objectifs pour mettre en évidence la référence^c de la photoionisation, nous allons voir comment nous pouvons mettre en relation cet effet avec d'autres éléments empiriques, comme, par exemple, les différentes caractéristiques des faisceaux laser ou les propriétés de l'eau.

^c Au sens de *dénotation*

2.1.1. La photoionisation du point de vue empirique

L'ionisation est l'événement à la suite duquel un atome ou une molécule perd un ou plusieurs de ses électrons, devenant un ion. Le plus souvent, il s'agit d'électrons le plus faiblement liés, qu'on appelle aussi électrons de valence. Le terme de *photoionisation* suggère le fait que l'ionisation a été provoquée par la lumière. Il y a plusieurs méthodes pour observer empiriquement cet événement. Nous pouvons par exemple capter directement, à l'aide de différentes techniques, les électrons libres ou les ions formés au cours de cet événement. Nous pouvons aussi mesurer spectroscopiquement l'apparition des ions et des électrons solvatés (dans certains liquides polaires), ou détecter l'émission caractéristique du plasma engendré par l'accumulation de la charge ⁴⁰. Nous pouvons, entre autres, faire appel à des méthodes indirectes, comme, par exemple, la détection des produits nouveaux engendrés à la suite de la photoionisation. Un autre exemple de méthode indirecte serait de détecter les effets optiques subis par le faisceau ionisant, pendant sa propagation, dans l'échantillon ionisé. La liste des méthodes qui témoigne directement ou indirectement de l'ionisation est longue et nous allons nous limiter à ces exemples. En fait, ce qui nous intéresse, c'est d'identifier celles qui conviennent à nos conditions expérimentales. Nos mesures sont faites dans l'eau liquide, et nous utilisons des impulsions laser de haute puissance. La méthode directe la plus populaire pour la caractérisation de l'ionisation, que nous avons aussi adoptée, est la spectroscopie résolue dans le temps, où il est mesuré l'absorption des électrons solvatés. Au chapitre 3, nous allons décrire le fonctionnement du montage d'absorption transitoire qui nous a servi au cours de cette étude. La méthode indirecte qui

a retenu notre attention, fait appel aux effets optiques observés sur les faisceaux ionisant. Dans ce dernier cas, l'accumulation de charge due à la photoionisation est vue comme un paramètre ajustable dans les modèles conçus pour expliquer des effets comme le *breakdown optique*, la génération du continuum, l'autofocalisation et autres^{7-11, 15, 34, 35, 39}. Dans notre étude, pour réaliser un portrait complet de la photolyse, nous allons intégrer à nos résultats obtenus par spectroscopie, des résultats obtenus par d'autres chercheurs, faisant appel à l'observation des effets optiques mentionnés ci-dessus.

Afin de simplifier la représentation de l'interaction de la lumière laser avec la matière, nous trouvons utile de définir deux termes qui réfèrent à deux types d'effets physiques. Un effet peut être appelé direct ou indirect selon son rapport avec une cause principale, ou de sa «position» sur la chaîne causale. Ainsi, dans notre contexte, un effet direct est l'événement qui résulte directement de l'interaction de la lumière avec la matière. Par opposition, un événement indirect survient par l'intermédiaire d'autres mécanismes, mais a comme élément déclencheur un événement direct. Illustrons ces idées par un exemple. L'ionisation d'une molécule d'eau par une transition verticale à la suite de l'absorption d'un photon de $>9.5\text{eV}$ est un événement direct. Si l'ion moléculaire résultant était instable, sa dissociation, un certain laps de temps plus tard, serait considérée un événement indirect. Un autre exemple d'événement indirect serait l'auto-ionisation des fragments moléculaires après la photodissociation (dans ce dernier exemple la photodissociation est considérée comme un effet direct). Dans les sections suivantes, nous allons parler de l'IMP/T, qui est un effet direct d'ionisation, et de l'AI qui est un effet indirect d'ionisation.

Examinons maintenant quelques résultats expérimentaux importants sur la photoionisation concernant l'eau. En phase gazeuse, une molécule d'eau a besoin d'environ 12.6eV pour s'ioniser. Théoriquement, en faisant les corrections pour la phase liquide, on arrive à calculer un seuil d'ionisation, appelé seuil de Born-Oppenheimer, supérieur à 8.5eV ²⁸⁻³¹. Or, des observations expérimentales prouvent qu'il y a formation d'électrons solvatés (e^-_{aq}), du radical (OH^\bullet_{aq}) ainsi que des atomes d'hydrogène (H^\bullet_{aq}), dans l'eau pure, à partir de 6.5eV ^{18, 19}. La différence entre 8.5eV et 6.5eV suggère que les électrons solvatés, observés pour des énergies plus basses que le seuil de Born-Oppenheimer, ne soient pas issus d'une ionisation directe. D'autres mécanismes devraient entrer en jeu. La plupart de ces mécanismes exploitent la forte interaction entre les molécules d'eau voisines, en phase liquide. Voilà pour la description basée sur des états d'énergie d'un système physique non perturbé. Cependant, si nous sommes concernés par l'ionisation de l'eau à l'aide des faisceaux laser d'une haute intensité, les choses se compliquent un peu. Dans ce cas, le champ électromagnétique engendré par la lumière perturbe la structure du matériau, et l'explication des effets observés doit aller au-delà de la structure énergétique du système à l'équilibre. On observe des effets appelés multiphotoniques où plusieurs photons sont impliqués à la fois dans l'interaction. Des effets indirects se mettent aussi à l'œuvre, comme l'avalanche d'ionisation par exemple. Dans ces régimes, la photoionisation devient très sensible à l'intensité du faisceau laser.

L'expérience montre clairement qu'il est possible d'ioniser l'eau et d'autres matériaux transparents, à l'aide des faisceaux laser d'une fréquence bien en dessous du seuil d'ionisation, à la condition que l'intensité soit assez élevée. Ainsi, les résultats

obtenus dans notre laboratoire prouvent que des grandes concentrations d'électrons solvatés, témoignant directement de l'ionisation, apparaissent sur la trajectoire d'un faisceau laser 620nm ($\approx 2\text{eV}$) d'une durée d'environ 150fs²². La valeur maximale de l'intensité du faisceau laser a été estimée autour de 10^{13} W/cm^2 . Utilisant les mêmes méthodes expérimentales, la présente étude montre que l'ionisation de l'eau liquide est aussi possible en utilisant des impulsions laser à 790nm ($\approx 1.29\text{eV}$) et d'une durée de 100fs. Pour expliquer la photoionisation à des grandes longueurs d'onde, on fera appel à l'IMP/T que nous allons décrire à la section suivante. De plus, pour modéliser les effets optiques, que nous avons discuté antérieurement, il semble qu'il soit nécessaire d'introduire un autre mécanisme d'ionisation, en l'occurrence l'avalanche d'ionisation que nous allons voir à la section 2.1.3. Chacun de ces deux mécanismes a fait l'objet d'études expérimentales détaillées. Nous pouvons mentionner ici les travaux suivants [3, 4, 72, 74] portant sur l'IMP/T. Parallèlement, des expériences faites avec des gaz à différentes pressions mettent en évidence les fondements empiriques du second mécanisme²⁷.

2.1.2. Ionisation multiphotonique/tunnel (IMP/T)

Dans les années soixante L.V. Keldysh a développé la théorie pour **l'ionisation multiphotonique/tunnel (IMP/T)** dans le but d'expliquer l'ionisation de la matière par des impulsions laser et de comprendre le phénomène de *breakdown optique* (Bd_o)¹⁴. Il s'agit d'un modèle qui décrit l'ionisation des atomes et des molécules dans un champ EM intense, valable pour une grande plage de fréquences et d'intensités. D'après la

catégorisation que nous avons établie à la section 2.1.1, nous avons ici un exemple d'un processus direct. L'adéquation empirique ainsi que l'utilité du modèle de Keldysh ont été démontrées par sa résistance aux différentes épreuves auxquelles il a été soumis depuis sa naissance. Pour des grandes fréquences, les équations se ramènent à celles qui décrivent l'*ionisation multiphotonique* où plusieurs photons sont simultanément absorbés par la matière. Pour des basses fréquences et des hauts niveaux d'intensité, nous retrouvons le cas de l'*ionisation par effet tunnel*^d. L'équation 2.1.2-1 nous donne le discriminant entre ces deux régimes.

$$\gamma = \omega(2mI_0)^{1/2}/eF \quad 2.1.2-1$$

où est I_0 le potentiel effectif d'ionisation, F est l'intensité du champ électrique, m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron et ω la fréquence du champ électrique^{5, 14}. Ainsi, pour $\gamma \gg 1$ nous sommes dans le contexte des processus multiphotoniques, tandis que pour $\gamma \ll 1$ nous nous trouvons dans le cas de l'effet tunnel. Étant donné que nos expériences sont faites avec des grandes longueurs d'ondes (790nm), nous nous intéressons au dernier cas mentionné ci-dessus.

Selon le modèle de Keldysh, à des grandes longueurs d'onde, l'électron de la couche la plus externe de l'atome (ou de la molécule) neutre est considéré dans un puits de potentiel d'une charge positive, d'une hauteur égale au potentiel d'ionisation. Le champ intense déforme ce puits, le transformant en une barrière de potentiel d'autant plus

^d En anglais : «Field ionization»

basse que le champ est intense. Dans ce cas, l'électron peut s'échapper par effet tunnel ou il peut carrément se retrouver à l'état libre, si l'intensité du champ est assez élevée. Dans nos expériences, l'intensité se situe entre 10^{12} et 10^{13} (W/cm^2), ce qui nous donne un champ comparable à celui qui lie les électrons de valence (10^7 - 10^8 V/cm).

Le modèle de Keldysh permet d'expliquer de la même manière la seconde ionisation. Dans ce cas, on place l'électron le plus externe de l'ion, dans un puits de potentiel créé par deux charges positives et d'une hauteur égale au potentiel de la seconde ionisation. Le champ externe doit être plus grand que dans le cas de la première ionisation, pour déformer ce nouveau puits de potentiel et donner la chance au deuxième électron de s'échapper par effet tunnel.

Dans le cas des molécules, l'efficacité du processus IMP/T dépend aussi de la polarisation de la lumière ⁴⁴. Des expériences conduites dans de l'hydrogène à l'état gazeux montrent que la probabilité d'ionisation est plus grande si le champ E est appliqué le long d'un axe de la molécule selon lequel les électrons de valence sont distribués sur une plus grande distance ^{3, 4, 32, 45}. De surcroît, si nous voulons prendre en considération la vibration moléculaire, le modèle prédit que pour un certain niveau d'intensité, il existe une distance inter-atomique d_m qui maximise la probabilité d'ionisation ³³.

Le modèle de Keldysh est valable pour expliquer le phénomène de photoionisation dans des gaz mais aussi dans des matériaux condensés. Dans ce dernier cas, l'équation de Keldysh nous donne la probabilité w (moyennée sur un temps

beaucoup plus grand que la période du champ externe) pour qu'un électron passe de la bande de valence dans la bande de conduction du matériau, créant de cette façon une paire électron-trous. Pour la limite de grandes longueurs d'onde et de hautes intensités nous avons:

$$w = \frac{2\Delta}{9\pi^2\hbar^2} \left(\frac{m\Delta}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left(\frac{e\hbar F}{\hbar^{1/2}\Delta^{3/2}} \right)^{3/2} \times \exp \left[- \frac{\pi m^{1/2}\Delta^{3/2}}{2e\hbar F} \left(1 - \frac{m\omega^2\Delta}{8e^2F^2} \right) \right]$$

2.1.2-2¹⁴

où, dans la notation utilisée par l'auteur, Δ est le "bandgap" du matériau, F est l'intensité du champ électrique et m la masse réduite de la paire électron-trou. Cette équation peut être utilisée dans le cas de l'eau en traitant celle-ci comme un semi-conducteur amorphe.

Pour des impulsions laser de 790nm, l'IMP/T se produit à des échelles de temps de l'ordre de la femtoseconde (le temps d'une demi-période du champ électrique ≈ 1.3 fs). C'est donc un processus très rapide et si l'intensité est assez grande, il est possible d'ioniser en quelque femtosecondes presque la totalité des atomes ou des molécules composant le milieu se trouvant dans la zone éclairée.

Nous venons de présenter l'ionisation directe des atomes et des molécules, au niveau fondamental, par un champ EM intense. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que ces atomes et/ou molécules peuvent être excités, par le même champ ou par d'autres facteurs (voir ci-dessous), avant d'être ionisés. Le cas de l'ionisation passant par des états

excités est aussi traité par Keldysh ¹⁴. En revanche, dans cette étude nous n'allons pas en tenir compte. Pour justifier ce choix, nous nous rapportons aux études faites sur les effets optiques observés lors de la propagation des impulsions laser de haute puissance dans l'eau. Tenant compte seulement de l'IMP/T des atomes et/ou molécules à l'état neutre et de l'AI, on arrive assez bien à reproduire les effets observés expérimentalement ^{10, 34, 35}. Pour une étude théorique et expérimentale faite sur l'ionisation de l'acétone, butanone et 3-pentanone en phase gazeuse, à l'aide des impulsions fs à 800nm et des intensités dans l'intervalle 10^{13} - 10^{14} W/cm², voir la référence 3. La référence 4 traite aussi de la photoionisation et de la photodissociation des petites molécules sous forme gazeuse pour une plage d'intensité 10^{13} - 10^{15} W/cm² et sur une plage de longueurs d'ondes couvrant tout le visible et une partie de l'UV.

2.1.3. Avalanche d'ionisation (AI)

Nous allons maintenant traiter d'un effet indirect d'ionisation, qui est très important dans le cas de l'interaction des faisceaux laser avec la matière condensée, ou avec des gaz à haute pression. Il s'agit de *l'avalanche d'ionisation (AI)*. La théorie pour expliquer ce phénomène a été développée par Shen dans le but d'expliquer les effets des impulsions ns sur la matière. Les équations de Shen ont été reprises par Kennedy et al. et améliorées pour l'étude du Bd₀ dans l'eau ^{34, 35}. Il s'agit d'un modèle semi-classique où un électron libre, ou quasi-libre, interagit avec un champ alternatif et avec les atomes et/ou les molécules environnantes. Cet électron oscille sous l'influence du champ EM et, au cours des collisions avec les atomes ou/et les molécules voisines, il peut absorber de

l'énergie du champ pour augmenter sa vitesse, comme il peut tout aussi bien en perdre. On appelle le cas où de l'énergie est absorbée, l'effet *bremsstrahlung inverse*. Si l'intensité de la lumière est suffisante, l'électron peut gagner plus d'énergie qu'il en perd après chaque collision. Il peut arriver un moment où son énergie dépasse le seuil d'ionisation du matériau et, au cours d'une collision fortunée, engendre des *électrons de seconde génération*. Les électrons nouvellement créés, peuvent, à leur tour, gagner de l'énergie par le même processus et ioniser d'autres atomes et/ou molécules. Ce processus peut se répéter tant et aussi longtemps que le champ «vu» par les électrons libres est assez intense. Dans les expériences typiques, conduites en phase condensée et utilisant des impulsions sub-picoseconde, plusieurs dizaines de générations d'électrons peuvent être créées par ce mécanisme ³⁶. L'AI est en fait un processus amplificateur d'électrons libres, qui démarre sur une petite population initiale, pour engendrer des plasmas pouvant atteindre des densités entre 10^{18} - 10^{20} élec./cm². Les électrons libres ou quasi-libres sur lesquels se déclenche l'avalanche, sont les électrons du "background", qui sont créés normalement par des ionisations thermoioniques. Ils peuvent aussi être créés par l'ionisation directe IMP/T, si l'intensité et la longueur d'onde du faisceau laser sont adéquates. Nous allons voir à la section suivante que l'AI et l'IMP/T peuvent prendre place simultanément pour une certaine plage d'intensité et de durée de l'impulsion laser ⁹,
34, 35, 38, 39

Pour que le processus d'AI puisse s'enclencher et se développer, un minimum de densité de matière est requis. Cette condition s'explique par le fait que les collisions entre les électrons et les atomes et/ou les molécules environnantes doivent être assez

fréquentes, pour que l'AI soit efficace. Des expériences qui ont été faites dans des gaz montrent clairement comment l'AI prend de plus en plus d'ampleur en augmentant la pression ²⁷. Ce processus devient important en phase condensée, comme c'est le cas de l'eau liquide qui fait l'objet de notre étude. Le seuil en intensité pour déclencher l'AI est plus bas que celui pour l'IMP/T. Cependant, l'AI a besoin du temps pour se développer, alors que l'IMP/T répond en quelques fs seulement. Des résultats expérimentaux suggèrent que dans le régime ns, l'AI est grandement favorisée au détriment de l'IMP/T. Cela veut dire que nous pouvons attribuer à l'existence de la majorité d'électrons libérés un événement d'ionisation indirecte. Pour mieux comprendre ces tendances, voici une équation qui nous donne le taux d'avalanche η ³⁴.

$$\eta = [(e^2 I_o / m c n_o \epsilon_o) - (2 m \epsilon_{av} \omega^2 / M)] \tau / (\omega^2 \tau^2 + 1) E_{ion} \quad (2.1.3-1)$$

η est en fait la probabilité par unité de temps qu'un électron aille une collision ionisante avec un autre électron lié. Dans cette équation ϵ_o est la permittivité du vide; n_o est l'indice de réfraction du milieu à la fréquence ω ; I_o (W/cm^2) est l'intensité qui est reliée au champ E par $E^2 = I_o / c n_o \epsilon_o$; τ est le temps moyen entre deux collisions; ϵ_{av} est l'énergie moyenne de l'électron; M est la masse atomique ou moléculaire; E_{ion} est énergie d'ionisation.

Tenant compte du fait que l'impulsion contient une quantité d'énergie limitée, et aussi du fait que les deux processus d'ionisation que nous venons de voir consomment de l'énergie, nous pouvons conclure que, dans le cas où ils seraient actifs en même temps, ils

se trouveraient en compétition. Toutefois, étant donné que l'IMP/T est beaucoup plus rapide que l'AI, dans des conditions où l'intensité dépasserait le seuil de l'IMP/T, ce mécanisme pourrait alimenter en électrons l'AI. À la section suivante, nous allons voir plus en détail comment ces deux mécanismes d'ionisation contribuent chacun à l'ionisation totale dans le contexte de faisceaux laser pulsés.

2.1.4. MPI/T et AI dans le contexte des impulsions laser fs

Certains effets optiques dépendent fortement de la densité de charge libérée pendant la propagation d'une impulsion laser à travers la matière. Prenons par exemple l'autofocalisation. Il semble que l'effet Kerr optique, ainsi que l'accumulation de la charge libérée suite à l'ionisation, sont les deux effets majeurs qui déterminent la propagation d'une impulsion laser fs de très grande puissance dans un matériau condensé transparent. En gros, les deux mécanismes d'ionisation présentés ci-dessus sont suffisants pour simuler les grands traits des effets optiques observés. En plus de satisfaire les résultats sur l'autofocalisation, l'IMP/T et l'AI permettent d'expliquer aussi le spectre du supercontinuum généré par des impulsions fs ^{10, 15} ainsi que le seuil du Bd₀ ^{7, 9, 34, 35}, dans l'eau ou dans d'autres liquides. Le succès des simulations montrent que notre compréhension des processus d'ionisation est assez juste, sur la plage des grandeurs physiques explorées. L'équation qui nous donne la densité de charge libre Ne en fonction du temps tenant compte de l'IMP/T et l'AI est ⁷:

$$\partial N_e / \partial t = R(N_a N_e) + v_i N_e - \beta N_e^2 \quad 2.1.4-1$$

où ν_i est la fréquence de l'avalanche d'ionisation donnée par l'équation 2.1.4-2 (voir ci-dessous), N_a est la densité des neutres ($3.3 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$), R est le taux d'ionisation induite par le champ (dépend de l'intensité : $R(|E|^2)$), β est le coefficient de recombinaison radiative donnée par l'équation 2.1.4-3 (voir ci-dessous).

$$\nu_i = \nu_c \frac{e^2 E^2}{2m W_g (\omega^2 + \nu_c^2)} \quad 2.1.4-2$$

où E est l'amplitude du champ électrique, ω est la fréquence centrale du laser, m et e sont la masse et la charge de l'électron respectivement, W_g est l'énergie *bandgap* du milieu (6.5eV pour l'eau), et $\nu_c = N_a v_e \sigma_c$ est la fréquence de collisions de l'électron, N_a est la densité des neutres, v_e est la vitesse moyenne de l'électron et σ_c est la section efficace des collisions (10^{-15} cm^2).

$$\beta = 8.75 \times 10^{-27} N_e / T^{9/2} \quad [\text{cm}^3/\text{s}] \quad 2.1.4-3$$

où T est la température de l'électron (en eV) dans le plasma produit.

Pour plus de détails voir aussi [34, 59]

Comme nous l'avons mentionné antérieurement, dans l'eau liquide, en régime fs et à 790nm, l'IMP/T et l'AI peuvent opérer simultanément si l'intensité des impulsions laser est suffisante. Nous allons voir à la section 2.3 que l'effet optique non linéaire d'autofocalisation provoque la formation de zones, au sein de l'impulsion laser, où

l'intensité dépasse le seuil de l'IMP/T. Toutefois, ces deux mécanismes ne dépendent pas de la même manière de la durée pendant laquelle un certain volume de matière est éclairé. Nous avons vu à la section 2.1.3 que l'AI a besoin d'un certain temps pour se développer. Ce temps dépend bien évidemment de l'intensité de l'impulsion laser, comme nous pouvons le voir dans l'équation 2.1.3-1. Or, pour des impulsions laser fs et pour des intensités de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} W/cm², ce mécanisme sera défavorisé par rapport à l'IMP/T. Des études suggèrent que pour des impulsions <40fs, l'apport de l'AI peut être négligée⁹. Cela veut dire qu'à cette échelle de temps, la grande majorité d'électrons libres ont été produits à la suite d'une extraction directe par le champ électromagnétique. Dans ces conditions, si nous changeons la durée de l'impulsion, nous agissons sur l'importance relative des deux processus d'ionisation.

À la section 2.3 nous allons comprendre plus en détail le rôle de l'autofocalisation pour la photoionisation. Nous allons voir comment l'intensité atteinte au cours de la propagation non linéaire à l'intérieur du milieu plafonne pour une certaine plage des valeurs de l'intensité initiale de l'impulsion. Dans ces conditions, étant donné que l'intensité atteinte par le faisceau laser a un maximum pour une durée d'impulsion donnée, l'apport relatif à l'ionisation totale de l'IMP/T et de l'AI est fixé. Il est possible d'obtenir ainsi des régions de l'espace en forme de filaments, au sein desquels la densité d'ionisation est à tout fin pratique homogène. Ces caractéristiques seront décrites à la section 2.3.

Qu'arrive-t-il avec la photodissociation dans le contexte des impulsions laser fs ? L'analyse des effets optiques, comme ceux qui ont été mentionnés ci-dessus, ne nous renseigne pas sur l'ionisation ou sur la dissociation qui peuvent se produire vers la fin de l'impulsion laser, ou même après qu'elle serait passée, à partir des molécules excitées ou à l'aide d'autres mécanismes. C'est principalement l'effet de la dissociation qui n'est pas accessible à travers les effets optiques. Dans notre cas, le temps de dissociation de la molécule d'eau est au plus égal, sinon plus grand que la durée de l'impulsion (environ 100fs). Pour le moment, le seul moyen mis à notre disposition pour étudier expérimentalement cet effet est la spectroscopie résolue dans le temps. Des travaux réalisés dans l'UV (266nm), avec des impulsions fs et à des intensités de l'ordre de 10^{12} - 10^{13} W/cm², suggèrent que les rendements de dissociation dépendent de l'intensité ¹³. Des travaux semblables doivent être faits dans l'IR-proche.

En faisant appel aux mécanismes d'ionisation IMP/T et AI, dans le contexte des impulsions laser fs de haute puissance et en régime d'autofocalisation, certains chercheurs ^{7, 10} ont pu tirer des conclusions importantes sur la distribution spatiale des électrons libres et sur l'intensité de la lumière atteinte dans les zones d'ionisation. Leurs conclusions théoriques ont été corroborées par des résultats empiriques portant sur les effets optiques subis par les impulsions ionisantes au cours de leur propagation à travers l'eau. Nos résultats constituent une mesure directe de la distribution de la charge engendrée par photoionisation et, comme nous allons le voir plus loin, sont en très bon accord avec les travaux mentionnés ci-dessus.

Nous avons vu dans les sections précédentes comment l'intensité et la durée de l'impulsion laser jouent sur le résultat global de la photoionisation, en faisant appel aux deux mécanismes d'ionisation l'IMP/T et l'AI. Cependant, d'autres paramètres peuvent aussi s'avérer important. Dans la section suivante, nous allons traiter de ceux qui pourraient présenter quelque intérêt pratique. Nous allons aussi présenter d'autres aspects de la photoionisation qui pourraient être importants pour la radiobiologie.

2.1.5. Autres aspects importants pour la photoionisation

2.1.5.1. *Degré d'impureté du matériau*

Un paramètre d'une grande importance pratique est le niveau d'impureté du matériau exposé aux impulsions laser de haute puissance. L'expérience nous montre qu'en diminuant la durée des impulsions laser, l'effet ionisant devient de moins en moins sensible au taux d'impureté du matériau. Cette tendance est mise en évidence dans l'étude des effets optiques qui dépendent beaucoup de la quantité de charge libérée comme l'autofocalisation, la génération du continuum et le Bd_0 . Les impuretés peuvent être de bons donneurs d'électrons, qui pourraient alimenter le départ de l'AI. Le taux d'accumulation de la charge pour ce mécanisme étant exponentiel, une petite variation de la population d'électrons disponibles au départ peut faire une grande différence sur la densité du plasma après le passage de l'impulsion. Par contre, si nous prenons en compte seulement l'IMP/T, la présence des impuretés influence d'une manière négligeable la densité finale du plasma, étant donné que leur contribution à l'accumulation de la charge

libre devrait rester proportionnelle à la concentration des impuretés. Comme le rôle de l'ionisation indirecte devient de moins en moins important pour des impulsions de courte durée, il apparaît tout à fait normal que l'influence des impuretés sur l'effet ionisant des impulsions laser devient négligeable dans ce cas.

Seulement si les concentrations des impuretés sont très élevées au point de changer les propriétés optiques du milieu, les caractéristiques de la distribution spatiale de l'ionisation seront alors affectées. Il s'agit, dans ces cas, de tenir compte de l'indice de réfraction de la solution, qui est un paramètre important pour le processus d'autofocalisation, pouvant jouer sur l'intensité seuil ainsi que sur les dimensions physiques des filaments. Des études ¹ entreprises avec des mélanges de liquides montrent très clairement comment le diamètre des filaments change continuellement avec les proportions relatives des deux liquides dans le mélange.

2.1.5.2. *Spectre d'énergie des électrons libres*

Certains pourraient être intéressés par le spectre d'énergie des électrons libres engendré par des impulsions fs dans l'eau. Leur énergie va dépendre des mécanismes responsables de leur éjection dans le solvant, donc des conditions entourant leur naissance, mais aussi de leur vécu à l'état libre ou quasi/libre sous l'influence du champ EM, pendant le passage de l'impulsion laser ¹⁶. Nous pourrions dire que l'énergie minimale de ces électrons dépasse la bande interdite du matériau (*bandgap*). Cependant, pour l'ionisation dans l'UV, jusqu'à une énergie maximale par photon de 9.5eV, certains

auteurs soutiennent que, le transfert des électrons au solvant ne passe pas par des états libres ^{17, 19, 46, 47}. Cela est probablement vrai pour les hautes fréquences où l'ionisation est possible à de très basses intensités. En revanche, pour des basses fréquences (dans le visible et dans l'IR), l'ionisation n'arrive qu'à des hauts niveaux d'intensité et les électrons sont réellement accélérés par le champ EM. Ainsi, dans les cas où nous faisons appel à l'AI comme mécanisme d'ionisation, nous devons être prêts à admettre l'existence des électrons libres (dans la bande de conduction). Il est toutefois plus difficile de spéculer sur l'énergie maximale de ces électrons. Cette dernière doit dépendre de la compétition entre un certain nombre de mécanismes qui freinent les électrons (collisions inélastiques : excitation des molécules, excitation des phonons et ionisations) et l'effet bremsstrahlung inverse. Les paramètres du faisceau laser ainsi que la structure microscopique de l'eau liquide jouent un rôle important dans cette compétition.

2.1.5.3. *Les ionisations multiples*

Des expériences faites dans du N₂ en phase gazeuse avec des impulsions laser de ≈ 2 ps, d'une longueur d'onde de 610nm et des intensités variant entre 10^{13} - 5×10^{15} W/cm², montrent clairement que des ionisations multiples ont lieu ³³. C. Cornaggia et al. ont observé des ionisations allant jusqu'à l'ordre 4. Leurs expériences étaient faites à des basses pressions où l'AI peut être considéré négligeable. Par contre, pour les intensités plus basses (l'ordre de 10^{13} W/cm²) le N₂⁺ a été dominant. Des ionisations multiples peuvent aussi être possibles dans le cas de l'eau si nous prenons en considération les fortes interactions entre les molécules composant le liquide et l'influence de l'AI, tout en

considérant les états excités que pourraient occuper les molécules d'eau neutres ou ionisées déjà une fois.

Nous venons de voir une description rapide du processus de photoionisation de l'eau par des impulsions laser fs. Il est important toutefois de ne pas perdre de vue que la complexité de la molécule d'eau ainsi que la forte et complexe interaction intermoléculaire en phase liquide laissent place à des processus d'ionisation très variés. Quand des photons de basse énergie sont impliqués, comme c'est le cas à 790nm, le solvant joue un rôle important dans les processus de transfert de charge. L'accord entre les simulations faites sur les effets optiques et les résultats expérimentaux suggèrent que nous ayons identifié les processus d'ionisation dominants. Toutefois, d'autres effets mineurs peuvent s'avérer très importants pour certaines applications.

2.2. L'électron solvaté

Un électron peut occuper un état localisé comme résultat de son interaction avec les molécules environnantes d'un solvant polaire. Ainsi, le sort d'un électron libre, dans ce même type de milieu, est de perdre son énergie cinétique à la suite des collisions avec les molécules environnantes et de se solvater. Le but de cette section est de passer en revue le processus de solvation et les caractéristiques des électrons solvatés, afin de mieux les exploiter au cours de cette étude. Rappelons que notre objectif final est de caractériser l'effet ionisant des impulsions fs de haute puissance sur l'eau liquide. Pour cela, nous devons mesurer en temps réel la distribution spatiale des électrons solvatés issus de la photoionisation. De plus, afin de mieux saisir l'importance de la

photoionisation pour la radiobiologie, nous allons la comparer avec l'ionisation de l'eau induite par certains types de radiations. Cette comparaison sera faite sur la base de la distribution spatiale des électrons solvatés engendrés dans les deux cas.

La solvation est le processus par lequel les molécules du solvant se redistribuent autour de la charge pour minimiser l'énergie d'interaction. En général, la durée du processus de solvation dépend du type de solvant, étant reliée au temps caractéristique de libration et de translation des molécules composant le milieu. À la suite de l'ionisation, l'électron thermique se lie faiblement à des puits de potentiel peu profonds existant naturellement dans la structure du milieu polaire. Il suit une période de réajustement structurel où l'énergie d'interaction entre l'électron et son environnement devient de plus en plus grande, jusqu'à ce que l'électron se trouve dans un état fondamental stable. Dans le cas de l'eau, ce processus prend en tout un peu plus qu'une picoseconde et procède en deux étapes. Pour les premières 100 fs, les mécanismes de stabilisation de la charge sont les rotations frustrées et les étirements/compressions des liens OH. Graduellement, les translations des molécules deviennent de plus en plus importantes après 300 fs et se poursuivent environ jusqu'à la première picoseconde. Environ une picoseconde après l'ionisation, si aucune influence externe n'agit sur le système, les électrons vont se trouver tous à l'état solvaté fondamental. Il ne faut pas perdre de vue le fait qu'un électron libéré sous l'influence d'une impulsion laser fs de haute puissance «voit» un champ EM dès sa naissance et jusqu'à ce que l'impulsion laser soit passée (à la vitesse de group de propagation de cette impulsion dans ce matériau). Les molécules qui forment l'environnement de cet électron sont aussi

influencées par la présence de ce champ EM. Dans nos conditions expérimentales, l'électron à l'état solvaté a une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde. Cette description du processus de solvation est tirée de la thèse de Baltuska ⁴⁸, elle consiste en une étude approfondie avec une résolution temporelle de 5fs.

À l'état fondamental, six molécules d'eau entourent l'électron dans la première couche de solvation, orientées avec le lien OH vers l'intérieur. L'électron solvaté est une espèce chimique en toute règle, avec des propriétés thermodynamiques très bien définies ⁴¹. C'est en fait l'espèce chimique la plus réductrice connue par l'homme. Les états liés de l'électron solvaté sont fortement couplés aux fluctuations thermiques des molécules environnantes, ce qui fait que son spectre d'absorption est très large et homogène.

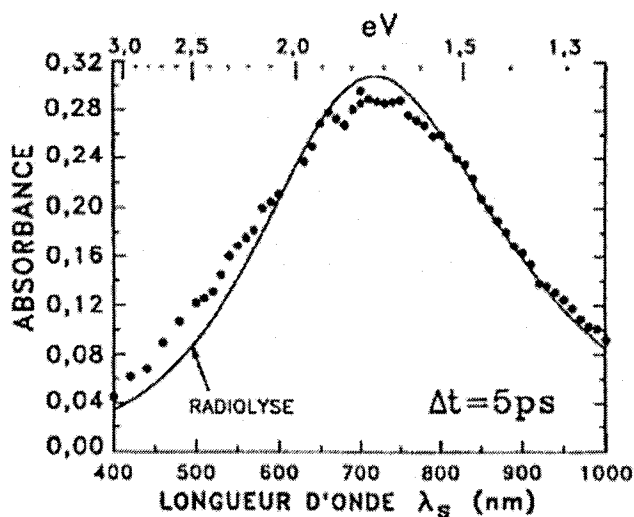


Figure 2.2-1 : Spectre d'absorption de l'électron solvaté mesuré par C. Pépin et al. ²². La photoionisation a été faite à l'aide des impulsions fs à 620nm

La durée de vie des électrons solvatés dépend beaucoup de la méthode de leur production et de la nature du solvant. Le bombardement de l'eau par un faisceau d'électrons produit des électrons solvatés qui ont une durée de vie pouvant aller jusqu'à 10 μ s. La photoionisation à un photon de différents cations est aussi employée souvent, la ferrocyanide $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ étant la plus utilisée. La durée de vie, dans ce cas, pour un faisceau laser de basse intensité, dépend de la concentration d'ions. Ainsi, pour des concentrations considérées normales de quelques grammes par litre, le temps de recombinaison dans l'eau peut varier de quelques dizaines à une centaine de ns. Dans le cas de l'ionisation de l'eau pure à l'aide des impulsions laser, le temps de recombinaison dépend de la longueur d'onde du faisceau laser, mais aussi de son intensité. La dépendance en intensité de la recombinaison a été étudiée par Pommeret et al. pour l'absorption à 2 photons de 266nm, utilisant des impulsions d'environ 100fs ayant des intensités allant jusqu'à $1.5 \times 10^{12} \text{ /cm}^2$ ¹³. Les travaux de D. M. Bartels et al. ¹⁹, ainsi que ceux de C. L. Thomson et al. ¹⁷, montrent les effets de la longueur d'onde pour une plage dans l'UV. Pour une longueur d'onde de 620 nm et des intensités estimées à 10^{13} W/cm^2 , le temps de recombinaison a été estimé à environ 1ns.

Nous avons vu que l'électron solvaté, qui représente l'élément empirique sur lequel se fonde l'ensemble de notre étude, comporte un certain temps de formation et une certaine durée de vie. Il est clair que pour avoir une bonne idée de la distribution spatiale de la densité d'électrons solvatés, engendrés par le passage d'une impulsion laser de haute puissance à travers un échantillon d'eau liquide, nous devons sonder la présence de cette espèce dans les picosecondes suivant sa formation. La résolution temporelle de la mesure doit donc être assez bonne pour nous permettre d'observer la formation de

l'espèce mesurée. De surcroît, la mesure doit prendre un temps qui est beaucoup plus petit que la durée de vie de l'espèce afin de pouvoir suivre, avec une bonne précision, l'évolution de la concentration des électrons solvatés après le passage de l'impulsion ionisante. Pour la détection, nous utilisons des impulsions laser d'environ 100fs qui répondent à tous les critères liés à la résolution temporelle. Nos mesures sont faites environ 50ps après le passage de l'impulsion ionisante. Sur la figure 2.2.2-1, nous voyons que 21% des électrons se sont recombines après 15ps. De la même façon, pour des cinétiques qui s'étendent sur une plus grande durée, nous avons estimé que 50ps après le passage de l'impulsion ionisante il reste environ 75% de la population d'électrons solvatés initiale. Il faut aussi mentionner que les impulsions *Sonde* ont un spectre centré à 720 nm, ce qui correspond au maximum du spectre d'absorption des électrons solvatés.

À la section 2.1, nous avons parlé du contrôle de l'effet ionisant des impulsions laser de haute puissance sur l'eau liquide. Nous avons exprimé notre désir de relier théoriquement ces effets à différents paramètres du faisceau laser. À la section 2.3 nous allons voir que nous pouvons utiliser des effets optiques, qui sont beaucoup plus facilement observables que les électrons solvatés eux-mêmes, pour guider nos ajustements sur la photoionisation. Or, pour que les effets optiques subis par l'impulsion ionisante pendant sa propagation puissent être porteurs d'informations sur la distribution spatiale de la densité des électrons solvatés, nous devons nous donner un modèle théorique qui relie ces deux éléments. C'est ce qui a été fait en partie à la section 2.3.1, et qui sera finalisé à la section 5.1. Tout notre raisonnement se base sur l'hypothèse selon laquelle la distribution spatiale de la concentration des électrons solvatés mesurée

pendant nos expériences, le long de la trajectoire de l'impulsion ionisante et à 50 ps après son passage, est la même que la distribution spatiale de la concentration des électrons libres aux mêmes endroits, mais pendant la durée de l'impulsion laser. Nous devons donc savoir si les électrons libres s'éloignent beaucoup de leur lieu de naissance avant de se solvater, ou s'ils peuvent tout simplement disparaître d'une certaine façon. La délocalisation dépend de l'énergie cinétique avec laquelle l'électron est éjecté, mais aussi de son histoire pendant la présence du champ EM, dès sa naissance et jusqu'au passage de l'impulsion ¹⁶. La disparition des électrons par leur recombinaison avec les ions parents ou d'autres capteurs potentiels dépend de la distribution spatiale de ces espèces et du délai entre l'ionisation et la mesure spectroscopique. Examinons ces paramètres de plus près.

2.2.1. La délocalisation

Dans l'eau, à l'aide des impulsions dans l'UV et pour une absorption de 2 photons de 266nm (un total de 9.32eV), il a été estimé que la distance entre les électrons solvatés et les radicaux OH créés est autour de 1nm ¹⁷. Les auteurs arrivent à la conclusion que l'ionisation est indirecte. Selon eux, l'absorption des deux photons de 266nm amène la molécule d'eau à l'état excité 2^1A_1 . L'ionisation serait provoquée par la dissociation de cette molécule excitée ou par un processus de transfert de proton. D'autres chercheurs proposent d'autres mécanismes ^{13, 19, 18, 47}. Selon ces derniers, l'électron éjecté dans ces conditions expérimentales ne serait jamais à l'état libre. Il passerait de la molécule directement à un autre état lié, dans un piège de la bande d'Urbach existant naturellement

dans l'eau à l'état liquide. L'hypothèse selon laquelle l'ionisation serait indirecte et donc que l'électron ne passerait pas par un état libre, pour des énergies d'excitation entre 7.8 et 9.0eV, est soutenue par le fait que la distance entre les électrons solvatés et les OH ne semble pas varier avec l'énergie des photons ^{17, 19}. Cependant, sur la même plage d'énergie, mais pour des intensités entre 0.7-1.5 TW/cm², on observe un grand changement du temps de recombinaison des électrons solvatés. Cette dépendance en intensité pourrait s'expliquer en invoquant l'influence du champ EM sur les électrons libres et/ou l'influence de l'intensité sur les populations des autres espèces radicalaires primaires qui pourraient agir comme capteurs d'électrons solvatés. Pour des photons avec une énergie supérieure à 9.5eV, on observe une grande variation de la mobilité des électrons avec l'augmentation de l'énergie d'excitation. Dans ce cas, nous pouvons parler proprement des électrons libres.

Les mécanismes d'ionisation dans le régime des grandes longueurs d'onde ($E < 2\text{eV}$) ne sont pas les mêmes que dans le cas de l'UV. Nous avons vu au cours des sections précédentes deux mécanismes qui sont supposés être majeurs, l'IMP/T et l'AI. Pour ces longueurs d'ondes, la photoionisation a un seuil en intensité. L'action du champ EM sur les électrons libérés est non négligeable et la mobilité de ces derniers devrait être plus grande que dans le cas des expériences à basse intensité dans l'UV. En dépit de nos attentes, toujours dans le cas de l'eau, utilisant des impulsions laser fs à 620 nm et avec une intensité autour de 10^{13}W/cm^2 , la distance entre l'électron solvaté et le radical OH a été estimée aussi autour de 1nm ⁶. Peu d'études ont été réalisées pour l'eau liquide à 800nm.

Pour une impulsion ionisante dans l'IR-proche nous devons tenir compte d'un autre élément important. Le spectre de l'électron solvaté à l'état d'équilibre s'étend de l'UV (350nm) jusque dans l'IR-proche (au-delà de 1000nm), avec un maximum autour de 720nm. Cependant, avant la formation de cette espèce considérée stable, l'électron passe par un état faiblement lié qu'on appelle électron présolvaté. Cette espèce éphémère relaxe vers son état fondamental selon les mécanismes que nous avons énoncés antérieurement. Toutefois, il est possible de détecter son absorption caractéristique pour des délais de temps sub-picoseconde après l'ionisation. Cette absorption est due à la transition de l'électron de son état faiblement lié, dans la bande de conduction de l'eau liquide. Cette transition serait très forte autour de 1200 nm.

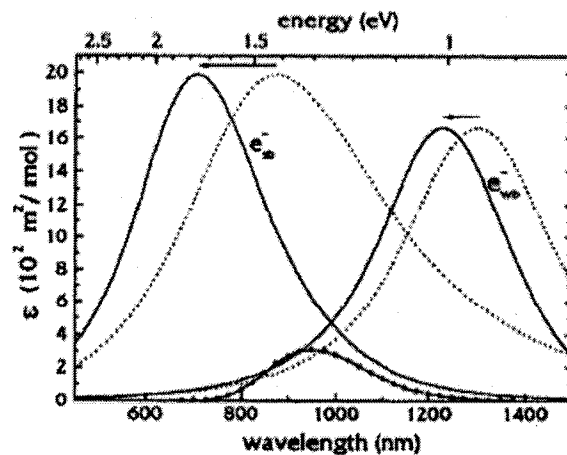


Figure 2.2.1-1 : Spectre d'absorption de l'électron solvaté et de l'électron présolvaté publié par C. Pépin et al. ⁴³.

Étant donné que nous utilisons des impulsions laser avec un spectre centré à 790 nm et d'une largeur (à demi-hauteur) de ≈ 10 nm, nous pouvons spéculer qu'une grande partie des électrons ne pourra pas entamer la solvation tant et aussi longtemps qu'ils «voient» la lumière de l'impulsion. Même si pour une durée de 100fs (la durée de notre impulsion

laser) le processus de solvatation ne peut pas être très avancé avant la fin de l'impulsion, nous pouvons quand même avancer prudemment que tout lien entre un électron et un puits de potentiel peu profond serait très instable. Ainsi, nous pouvons supposer que les électrons jouissent d'une grande mobilité pendant la durée de l'impulsion. Cette idée est renforcée aussi par l'importance de l'AI, qui nous montre que ces électrons libres sont accélérés par le champ EM présent, à des vitesses qui dépassent la résistance du milieu. Pour en savoir plus à ce sujet, des expériences semblables à celles conduites par C.L. Thomsen et al.¹⁷ doivent être faites, où les concentrations des e^-_{aq} et des OH sont suivies simultanément en fonction du temps, pour pouvoir extraire, à partir des mécanismes de recombinaison, la distance moyenne entre ces deux espèces après le passage de l'impulsion ionisante. En attendant des résultats concrets, nous pouvons supposer qu'à 790 nm la distance parcourue par les électrons libres reste de l'ordre du nm, comme il a été estimé pour 620 nm. La plus petite dimension spatiale de la distribution des électrons libres pendant la durée de l'impulsion laser serait de l'ordre du μm . Des délocalisations de l'ordre du nm peuvent être négligés dans ce cas.

2.2.2. La recombinaison

Étant donné que nous utilisons pour *Sonde* une impulsion d'environ 100fs, nous pouvons suivre la population des électrons solvatés dès leur naissance avec une très bonne résolution temporelle. Des cinétiques, comme celle présentée sur la figure 2.2.2-1, nous permettent d'estimer le temps de recombinaison des électrons solvatés et remonter dans le temps pour avoir la concentration des électrons libres, sachant que la

délocalisation ne devrait pas fausser nos résultats. Bref, partant de mesures empiriques, nous avons la possibilité, étant donné notre bonne résolution temporelle, de toujours estimer la concentration des électrons libres à partir des mesures faites à n'importe quel temps après l'ionisation.

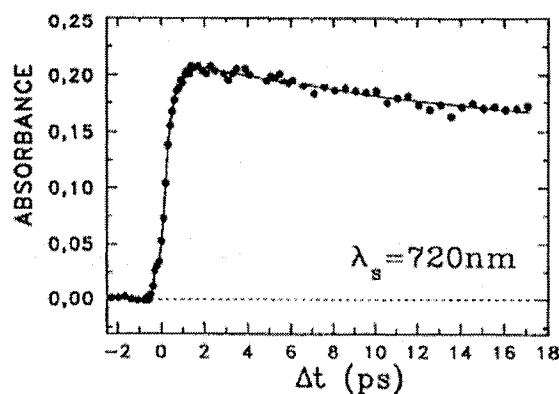


Figure 2.2.2-1 : Cinétique de l'électron solvaté mesuré par C. Pépin et al.²² 720nm. La photoionisation a été faite à l'aide des impulsions fs à 620nm.

Sur la figure 2.2.2-1 il est présenté une cinétique (absorbance versus temps en ps) à 720nm des électrons solvatés, mesurée par C. Pépin et *al.* avec une impulsion ionisante de 620nm. Plus loin, à la figure 4.1-4, nous allons voir une cinétique faite aussi à 720nm, mais où l'ionisation a été induite au moyen des impulsions de 790nm.

2.3. Propagation non linéaire des impulsions laser de haute puissance : l'autofocalisation

L'autofocalisation est la convergence d'un faisceau laser de haute intensité au cours de sa propagation dans un milieu transparent, causée par le changement des propriétés optiques de ce milieu sous l'influence de l'intensité du faisceau en question.

Ce phénomène a été découvert en observant les dommages induits par des impulsions laser aux pièces des instruments optiques. Les premières études ont été menées dans le but de comprendre la cause de ces dommages, afin de les éviter. On les a attribués à l'effet *optic breakdown* (Bd_o) qui se produit en soumettant la matière à des faisceaux laser pulsés de très forte intensité. On décrit ce dernier effet comme étant une forte ionisation locale du milieu, le plasma atteignant des hauts niveaux de densités et des températures élevées. Le Bd_o apparaît brusquement en augmentant la puissance d'entrée, le seuil étant de l'ordre du MW pour la plupart de matériaux transparents ¹⁰, et dépendent de la durée de l'impulsion ³⁹. En effet, le Bd_o s'apparente au *dielectric breakdown dc* ^{11, 39}, phénomène étudié et modélisé avec succès vers la fin des années cinquante, début des années soixante. En comparant ces deux effets, il est devenu évident que l'intensité de la lumière devait atteindre des valeurs très élevées afin de pour pouvoir déclencher le Bd_o . Le niveau d'intensité nécessaire aurait dû être beaucoup plus élevé que ce qu'on pouvait obtenir à l'époque, en focalisant un faisceau laser à l'aide des lentilles et en supposant une propagation linéaire. Les mêmes conclusions ont été tirées en observant un seuil très marqué pour l'émission de la radiation Raman stimulée, avec un gain anormalement élevé, et en observant la curieuse asymétrie avant-arrière pour cette même émission. De plus, la découverte des anneaux dans le cas de l'émission anti-Stokes a mené vers des conclusions semblables. Ce que tous ces phénomènes ont en commun, c'est qu'ils ont été observés pendant la propagation des impulsions laser de haute puissance, dans des milieux avec une grande non-linéarité Kerr. On s'est alors mis à chercher un mécanisme qui serait responsable d'une augmentation d'intensité au-delà de ce qui pouvait être fait à l'aide des moyens conventionnels. Une fois le phénomène d'autofocalisation compris,

l'explication de ces effets, considérés jusqu'alors anormaux, est devenue naturelle. Historiquement, l'étude expérimentale de l'autofocalisation a été réalisée à l'aide de lasers pulsés qui offrent une puissance de beaucoup supérieure aux lasers continus. Fondamentalement, le phénomène ne dépend que de l'intensité de la lumière et de sa distribution spatiale ainsi que de la non-linéarité du matériau dans lequel elle se propage. Récemment, Al-Saidi a observé expérimentalement l'autofocalisation d'un faisceau laser continu (CW) de 632.8nm, de He-Ne dans du CS₂²⁰.

2.3.1. Explication du phénomène

Partons de ce point de vu : un faisceau laser, pulsé ou continu, qui se propage dans un matériau transparent quelconque. Pour des intensités basses, nous pouvons modéliser la propagation de ce faisceau à l'aide des équations appelées *linéaires*. En augmentant graduellement l'intensité, ces équations perdent de plus en plus leur validité. Comment peut-on remédier à ce problème ? La stratégie est d'introduire dans les équations linéaires des termes, qui ont la propriété de jouer un rôle important pour des hautes intensités, et de devenir négligeables pour des valeurs d'intensité basses. De cette façon, nous obtenons un nouveau formalisme plus général, qui, aux valeurs basses d'intensité, se ramène au cas que nous avons appelé linéaire. Dans le régime où les nouveaux termes introduits deviennent importants, le formalisme porte le nom de *non linéaire*. Bref, si nous arrivons à apporter ce genre de modifications de manière à obtenir une nouvelle expression empiriquement adéquate, nous disposons d'un formalisme qui nous permet de comprendre la transition entre les deux régimes expérimentés lors des observations des

effets optiques. Étant donné que ces termes nouvellement introduits dépendent nécessairement du paramètre intensité, qui est associé à la lumière, nous les interprétons comme étant des signes de l'influence du faisceau exercée sur le matériau. Ainsi, nous disons que dans le régime non linéaire, le faisceau laser influence sa propre propagation, par l'intermédiaire du milieu. En même temps, ces nouveaux termes doivent aussi dépendre des caractéristiques du milieu, car les déviations du régime linéaire ne sont pas observées dans le vide. Concrètement, la modification apportée au formalisme linéaire, pour répondre au régime de haute intensité, est l'introduction dans l'expression de l'indice de réfraction «vu» par le faisceau de lumière, d'un terme qui dépend à la fois des caractéristiques du milieu et de l'intensité du faisceau laser. L'équation (2.3.1-1) résume cela :

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \Delta\mathbf{n}|\mathbf{E}|^2 \quad 2.3.1-1$$

où \mathbf{n}_0 est l'indice de réfraction normale et $\Delta\mathbf{n}|\mathbf{E}|^2$ est appelé indice de réfraction non linéaire.

Cette expression définit ce qui est communément appelé l'effet *Kerr optique*. Pour expliquer ce changement d'indice de réfraction, $\Delta\mathbf{n}|\mathbf{E}|^2$, nous devons faire appel à des mécanismes pouvant opérer lors de l'interaction entre le faisceau de lumière et le matériau. Parmi ceux qui ont démontré une grande valeur heuristique, nous pouvons nommer : la libration, la réorientation et la redistribution de molécules, l'électrostriction, la déformation du nuage électronique et le réchauffement local. La dépendance en intensité et en longueur d'onde de ces mécanismes varie selon le matériau. De plus,

chacun d'eux a son propre temps caractéristique de relaxation, qui est aussi typique du matériau. Ce dernier paramètre devient très important pour les faisceaux pulsés, où le champ est appliqué seulement pendant la durée de l'impulsion. Selon la valeur des différents paramètres mentionnés, en pratique, seulement quelques-uns de ces mécanismes vont être dominants à la fois. Par exemple, dans le cas des impulsions fs, la déformation du nuage électronique, qui a un temps de réponse de l'ordre de 10^{-16} s, est de loin majoritairement responsable pour l'effet Kerr optique.

Pour certains matériaux, le Δn introduit dans l'équation (2.3.1-1) peut porter un signe négatif et pour d'autres, positif. Dans le deuxième cas, l'effet Kerr optique peut provoquer l'effet d'autofocalisation. Ce dernier renferme le secret de l'augmentation phénoménale de l'intensité dont nous avons parlé précédemment. L'augmentation de l'intensité entraîne l'ionisation et la dissociation des atomes et des molécules composant le milieu. L'aspect spatial de l'autofocalisation donne la forme de la distribution spatiale des nouvelles espèces engendrées par la photolyse.

Comment se fait-il qu'un indice de réfraction ayant la forme qui apparaît dans l'équation 3-1 puisse donner un effet de convergence à un faisceau de lumière? La distribution d'intensité sur le plan transversal du faisceau laser joue ici un rôle très important. Pour mieux comprendre comment la convergence se produit, établissons une comparaison entre l'autofocalisation et la simple focalisation à l'aide d'une lentille de verre, dans l'air (cas d'une propagation linéaire). Une onde plane qui passe à travers une lentille convexe voit une différente épaisseur de verre selon la distance radiale du centre de cette lentille. Comme l'indice de réfraction du verre et celui de l'air sont différents, la

lumière qui passe au centre de la lentille sera retardée plus que la lumière qui passe à une certaine distance radiale du centre. Cela a pour conséquence une modulation de la phase sur le plan transversal du faisceau, qui va se manifester par sa convergence derrière la lentille. Dans le cas de l'autofocalisation, le même mécanisme fondamental est à l'œuvre, en ce sens que c'est toujours une modulation de la phase dans le plan transversal qui va amener la convergence du faisceau. En revanche, l'origine de cette modulation de phase est différente pour ces deux situations. Pour la lentille, c'est la différence de longueur du parcours dans le verre à différentes distances du centre qui en est responsable. Dans le cas de l'autofocalisation, l'origine est la modulation de l'indice de réfraction dans le plan transversal qui suit la distribution radiale de l'intensité du faisceau laser. Imaginons un faisceau laser avec une distribution d'intensité radiale de forme gaussienne, qui se propage dans un matériau où $\Delta n > 0$. Supposons aussi que l'intensité maximale dépasse le seuil d'autofocalisation (une puissance d'environ 4.4 MW dans l'eau), c'est à dire que l'intensité soit assez grande pour que le terme non linéaire en Δn puisse se manifester. La lumière qui se propage au centre du faisceau voit un indice de réfraction plus grand, parce que l'intensité est plus grande (le terme non linéaire est proportionnel à l'intensité). Par conséquent, la vitesse de propagation de la lumière sur l'axe est plus petite que la vitesse sur les extrémités du faisceau. Pendant la propagation, la lumière sur les extrémités va devancer celle du centre du faisceau, introduisant de cette façon une modulation de la phase sur la section transversale du faisceau laser. Cela va se manifester par sa convergence après une certaine distance de propagation dans le matériau.

L'effet d'autofocalisation force le faisceau de lumière à des dimensions de l'ordre de quelques microns engendrant, de cette façon, une très grande intensité locale. Nous sommes maintenant capables de comprendre intuitivement l'implication de l'autofocalisation dans les dommages observés sur les pièces optiques, ou dans le seuil marqué pour l'émission de la radiation Raman avec un gain anormalement élevé. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, ces phénomènes ont une forte dépendance en intensité. Cependant, pour pouvoir expliquer toutes les caractéristiques de ces phénomènes qui semblent être provoqués par l'autofocalisation, nous devons avoir plus de détails sur la dynamique de propagation non linéaire de la lumière. Pour nous amener plus proche des objectifs que nous nous sommes fixés dans le cadre de cette étude, nous allons nous intéresser principalement à la propagation non linéaire des faisceaux pulsés. Le sujet est difficile : il fait appel à des mécanismes complexes couplés les uns aux autres. En terme de formalisme mathématique, cela se manifeste par des équations très difficiles ou même impossible à résoudre. L'art dans ce domaine consiste à réduire la complexité de ces équations en faisant de bonnes approximations.

2.3.1.1. *Les modèles*

Les premières tentatives pour expliquer les dommages optiques ont été réalisés à partir de l'équation classique de propagation d'ondes EM, dans un milieu avec une non-linéarité Kerr. Le champ EM appliqué est considéré alternatif mais d'intensité constante et la réponse du milieu était considérée instantanée. L'équation de base est la suivante :

$$\nabla^2 \mathbf{E} - (\delta^2/c\delta t^2)[(\mathbf{n}_0 + \Delta \mathbf{n})^2 \mathbf{E}] = 0 \quad 2.3.1.1-1$$

Avec un tel départ, nous devons nous attendre à des résultats qui ne sont valables que pour des faisceaux laser continus ou pour des impulsions laser avec une durée beaucoup plus grande que les temps caractéristiques de relaxation du matériau. À partir de cette équation, Chiao et al. ont proposé le modèle qui porte le nom du *self-trapping*. Peu de temps après avoir ouvert cette piste, on s'est rendu compte qu'on faisait fausse route: il a été démontré par A. L. Dyshko et D. Grishkovsky que la solution du self-trapping était en fait très instable. D'autres ont essayé de remédier à ce problème en introduisant des non-linéarités d'ordre supérieur, mais leurs espoirs ne se sont jamais réalisés.

Malgré les graves problèmes rencontrés avec ce modèle, on peut quand même formuler une méthode pour calculer la *distance d'autofocalisation* et la puissance seuil pour l'autofocalisation qui s'est avérée juste ¹. Les vérifications expérimentales de ces prédictions ont été réalisées par Wang ⁵¹ pour la première fois en utilisant l'association entre l'apparition de l'émission Raman Stimulé et l'autofocalisation. Par la suite, Garmire et al. ⁵² ont aussi confirmé la justesse de ces prédictions en observant directement le faisceau laser à différents stages de propagation. Les images étaient prises en introduisant des "*beam splitters*" sur la trajectoire de l'impulsion, à l'intérieur de la cellule contenant un liquide Kerr.

$$P_{cr} = (1.22\lambda)^2 c / 128\Delta n \quad \text{Puissance critique à partir de laquelle le}$$

faisceau s'autofocalise

$$z_f(t) = K/[\sqrt{P(\xi)} - \sqrt{P_0}] \quad \text{Position sur l'axe de propagation ou}$$

$$l'intensité diverge$$

$$I(z,t)/I(0, \xi) = [1 - (z/z_f)^2]^{\alpha/2} \quad \text{L'intensité sur l'axe de propagation en}$$

$$\text{fonction de } z$$

(2.3.1.1-2)

où λ est la longueur d'onde dans le vide; $\xi = t - zn_0/c$; $P_0 = (0.858)^2 P_{cr}$; $K = 0.369 ka^2 \sqrt{P_{cr}}$ ou a est la variance du profile gaussien de la distribution de l'intensité sur la section transversale; α est un paramètre qui dépend de P .

Marburger et Wagner⁵³ ont fait les premières tentatives théoriques pour expliquer la formation des dommages filamenteux infligés à l'aide des impulsions laser, tenant compte du fait que l'intensité du champ EM varie dans le temps. Les premiers calculs ont été faits pour des impulsions ns dans l'approximation «*quasi-stady-state*» qui considère la réponse non linéaire du milieu comme étant instantanée. Ce nouveau modèle, qui porte le nom de *moving foci*, a permis d'expliquer plusieurs faits expérimentaux et par conséquent il a été largement accepté pour le régime ns. Les premières preuves expérimentales indirectes qui appuient ce modèle, ont été apportés par Loy et Shen⁵⁰ à l'aide des lasers ns. Par la suite, des preuves directes ont été apportées par Korobkin⁴⁹ et encore par Loy et Shen^{54, 55}. Des équations équivalentes à 2.3.1.1-2 peuvent aussi être dérivées de ce modèle. Cependant, la situation change beaucoup par rapport au modèle du *self-trapping* si nous regardons en détails la propagation de l'impulsion. Pour plus de détails le lecteur peut s'en rapporter aux références 1 et 2 de ce travail.

Dans le régime sub-picoseconde, la situation s'est montrée différente à cause de la courte durée des impulsions, comparable ou même plus petite que les temps caractéristiques de relaxation du milieu. L'approximation «*quasi-stady-state*» n'est plus valable dans la plu part des cas. Les auteurs parlent d'un régime transitoire où l'arrière de l'impulsion se propage dans un milieu différent modifié par la partie avant. Dans ce cas il faut coupler l'équation de propagation 2.3.1.1-1 à la relation qui établit l'évolution dans le temps de l'indice de réfraction :

$$(\delta/\delta t + 1/\tau)\Delta n = (\Delta n_0 |E|^2)/\tau \quad (2.3.1.1-3)$$

où τ est le temps de relaxation du matériau.

Les calculs théoriques faits par Akhmanov ⁵⁶ ont montré que dans ces conditions l'impulsion se déforme pendant sa propagation. Plus précisément, l'arrière se contracte dans l'espace et reste emprisonné dans un guide d'onde diélectrique induit par la partie avant. C'est ce qu'ils ont appelé «*dynamic self-trapping*». Dans leurs travaux, Wang et Shen ⁵⁷ ont testé expérimentalement les prédictions de ce modèle à l'aide d'une substance (cristal liquide) qui a un temps de réaction très lent (variable avec la température de 40ns à 1 μ s) avec des impulsions produites par un laser Q-switched. Leurs conclusions ont été favorables. L'effet de *self-steepening* apparaît aussi dans ce contexte.

Pour se fixer les idées, nous pouvons essayer de visualiser ce qui se passe en gros pendant l'autofocalisation, en faisant appel aux observations directes faites sur la propagation des impulsions laser de haute puissance. Ces observations consistent en des images latérales des impulsions en vol ³⁷ ou, des images des plans perpendiculaires à

l'axe de propagation ^{1, 75}. En réalité, une impulsion laser a globalement une distribution d'intensité spatiale gaussienne, mais elle présente aussi des irrégularités. Au fur et à mesure que l'impulsion avance, ces irrégularités s'accroissent. La lumière converge vers les pics qui ont une intensité au-dessus du seuil d'autofocalisation, formant ainsi des régions d'une dimension réduite au sein de la distribution qui constitue l'impulsion laser, pour lesquelles l'intensité atteint des niveaux très élevés. Pendant la propagation, ces régions intenses changent de forme et ont une dynamique compliquée par rapport aux coordonnées attachées à l'impulsion laser. Cette dynamique dépend de l'intensité, ainsi que du rapport entre la durée de l'impulsion et le temps de réaction des principaux mécanismes qui influencent la propagation. Observées avec une mauvaise résolution temporelle, ces points intenses, en mouvement avec l'ensemble de l'impulsion laser, donnent l'impression d'être des *filaments de lumière*. Selon l'intensité atteinte à l'intérieur de ces régions, elles peuvent changer les propriétés de la matière de manière temporelle ou même permanente dans leur passage. Ainsi, E. Abraham et al. ³⁷ ont pu mettre en évidence dans des liquides, par «*time-resolved shadow imaging*» et «*two-color interferometric imaging*», des zones filamenteuses où l'indice de réfraction est différent (voir figure 2.3.1.1-1 a) et b)). L'aspect de ces traces ressemble beaucoup aux dommages observés dans des solides, à l'origine de la découverte de l'autofocalisation. Les images des plans perpendiculaires à l'axe de propagation des impulsions laser, à différents endroits sur leur trajectoire, nous montrent aussi très clairement comment la distribution radiale de l'intensité se morcèle, donnant ainsi naissance progressivement à des îlots très bien définis où l'intensité atteint, dans certains cas, des valeurs au-delà du seuil d'ionisation (voir figure 2.3.1.1-1 c) et d)). Au fur et à mesure que les zones de haute

intensité avancent dans la matière, une partie de l'énergie qu'elles emmagasinent est perdue à travers différents mécanismes dont nous allons parler sous peu. Ainsi, leur intensité diminue progressivement et passe éventuellement en dessous du seuil d'autofocalisation. À partir de ce moment la propagation devient linéaire et la lumière commence à diverger.

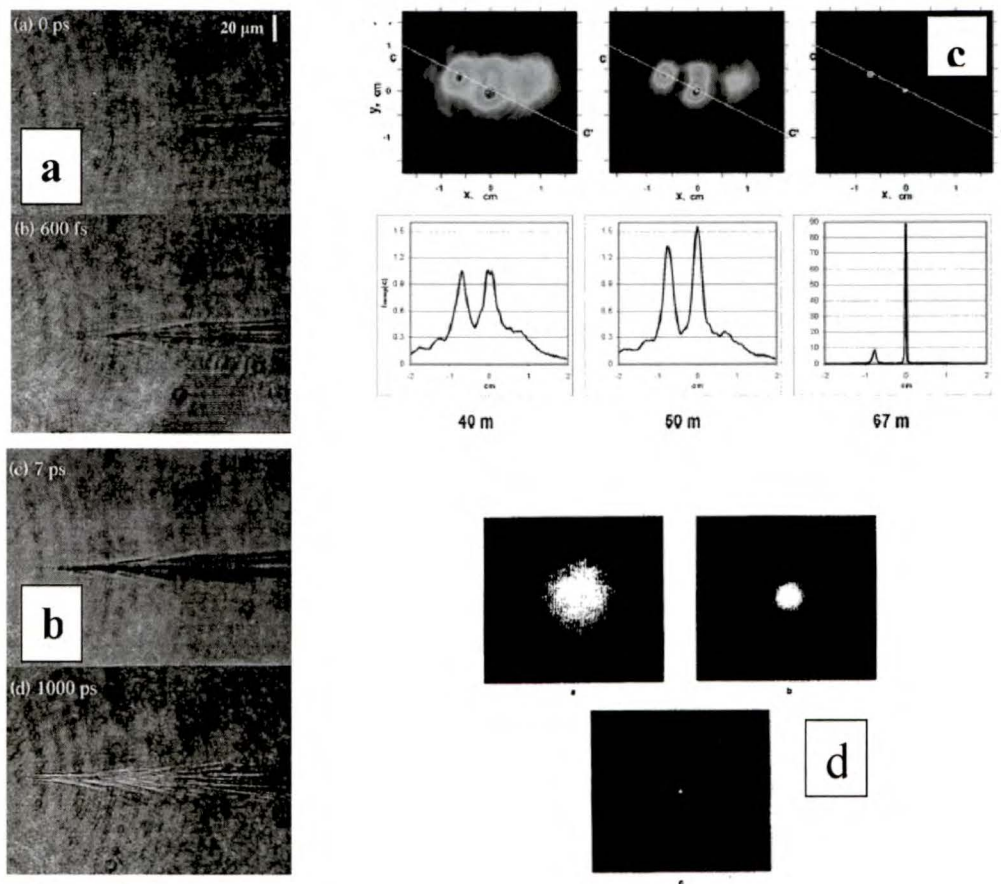


Figure 2.3.1.1-1 : a) et b) *Time-resolved shadow imaging* publiés par E. Abraham et al.³⁷. Ces images latérales ont été prises à différents délais en tenant compte de l'arrivée de l'impulsion *Pompe*. c) Images de la section transversale de l'impulsion pendant sa propagation à différentes distances, résultats des simulations faites par S. L. Chin et al.⁷⁵. d) Images de la section transversale d'une impulsion unimodale à différentes distances de sa propagation, résultats expérimentaux tirés d'une publication de Y. R. Shen¹.

2.3.1.2. Les filaments de lumière et leurs caractéristiques

À la section précédente de notre travail, nous avons mentionné que des traces de lumière ayant une intensité très élevée sont observées pendant la propagation d'une impulsion laser de haute puissance, dans un milieu avec non-linéarité de type Kerr. La forte augmentation de l'intensité en certains endroits au sein de l'impulsion laser sont l'œuvre de l'autofocalisation. Or, il a été montré expérimentalement que ces régions de forte intensité, qui se forment pendant la propagation, abritent, dans leur centre, une zone d'un diamètre d'à peine quelques microns ou quelques dizaines de microns (selon le type du matériau, la longueur d'onde et la durée de l'impulsion) où l'intensité atteint une valeur maximale. Plusieurs effets dissipateurs d'énergie s'activent dans cette zone centrale et, si l'autofocalisation n'est pas perturbée, il s'établit un écoulement continu d'énergie des parties limitrophes vers le centre pour compenser les pertes engendrées. Expérimentalement, on observe que cette zone centrale d'intensité maximale persiste sur une certaine distance qui dépend de l'énergie totale emmagasinée autour d'elle ¹⁰. La région de l'espace balayée par cette zone centrale d'intensité maximale porte le nom de *trace de lumière* ou *filaments de lumière*. Le diamètre de ces *filaments de lumière* paraît être indépendant de la puissance d'entrée des impulsions ^{1, 10}, mais elle est reliée aux caractéristiques du milieu. Des expériences réalisées dans un mélange de deux liquides différents ont montré qu'en changeant continuellement les proportions du mélange d'un extrême à l'autre, le diamètre des filaments change de manière continue de la valeur propre à l'un des liquides à celle de l'autre ¹. Il semble donc que le processus d'autofocalisation s'arrête, limitant ainsi les dimensions qui peuvent être atteintes par le faisceau laser, et, par conséquent, limitant son intensité maximale. Cela nous permet de

supposer que d'autres mécanismes doivent s'enclencher à certains niveaux d'intensités, pour contrebalancer l'effet Kerr optique responsable de l'autofocalisation. Le filament de lumière est donc cette région de l'espace où règne un équilibre entre l'effet Kerr et les autres mécanismes qui s'y opposent. Il faut trouver l'origine et la nature de ces mécanismes qui agissent sur la propagation des impulsions en même temps que l'effet Kerr. Une chose est certaine : ces mécanismes dépendent de la structure du milieu, étant donné que le diamètre minimal des «filaments de lumière» observés est une caractéristique du milieu.

Pour une première tentative d'explication, on a introduit dans le formalisme un indice de réfraction saturable. Par la suite, des mécanismes comme l'absorption multiphotonique, l'émission stimulée Raman et Brillouin (avant et arrière), l'automodulation de phase, la dispersion de la vitesse de groupe, l'ionisation multiphotonique, l'avalanche d'ionisation et autres ont été proposés comme facteurs limitant le diamètre des filaments. Certains de ces mécanismes consistent en un changement de la structure du milieu qui, en retour, peut avoir un effet sur la propagation de l'impulsion laser. Tout aussi bien, ils peuvent affecter directement l'impulsion laser en dissipant son énergie. L'ionisation et l'excitation, par exemple, engendrent un changement local de l'indice de réfraction du milieu, tout en consommant de l'énergie. L'émission stimulée Raman et Brillouin et l'automodulation de phase sont d'autres exemples des mécanismes dissipateurs d'énergie. La dispersion de la vitesse de groupe, en revanche, importante dans les régimes sub-picoseconde consiste en un changement de la distribution temporelle de l'intensité, diminuant de cette façon la puissance de pic de

l'impulsion laser. Tous ces effets ont été observés expérimentalement en même temps que l'autofocalisation. Leur importance ou leur efficacité varient avec la longueur d'onde, l'intensité et la durée de l'impulsion.

Il peut arriver que pour des niveaux d'intensité trop élevés ces mécanismes n'arrivent plus à équilibrer l'autofocalisation, et le Bd_0 survient. Le Bd_0 est l'ionisation totale ou d'une grande proportion de la matière, par la lumière. Ce phénomène est très violent et change d'une manière radicale la structure locale du milieu. On peut observer le Bd_0 à partir d'une certaine puissance critique (P_{bd}) propre à chaque type de matière, quelle que soit la longueur d'onde ou la durée de l'impulsion. À l'œil, le Bd_0 prend l'aspect d'une étincelle et, dans l'air, il est même possible d'entendre un petit bruit court et sec provoqué par l'expansion violente du plasma. On dit que le Bd_0 met fin à l'autofocalisation. Le plasma généré pendant ce phénomène absorbe une très grande quantité d'énergie de l'impulsion et, en même temps, il agit sur la propagation de la lumière, étant donné que l'indice de réfraction change de manière draconienne. La lumière qui se propage au-delà de la zone du Bd_0 ne pourra plus s'autofocaliser de nouveau et tous les autres effets induits par l'autofocalisation vont disparaître. Au-delà de la puissance seuil P_{bd} , rien d'intéressant ne se passe mis à part l'augmentation de l'espace occupé par le plasma chaud généré ainsi qu'une augmentation de l'amplitude de l'onde de choc produite ³⁷ par l'explosion coulombienne. C'est pour cette raison que nous nous limitons au domaine de puissance en-dessous de P_{bd} . Voyons ce qui peut arriver dans ce domaine de puissance pour différents régimes de temps et pour différents types de matériaux.

Est-ce que la diffraction peut limiter la portée de l'autofocalisation ? Il est bien connu qu'un faisceau de dimension finie subit une diffraction qui a un effet contraire à l'autofocalisation sur sa propagation. L'effet de la diffraction est inversement proportionnel au carré du rayon du faisceau ($\propto 1/r^2$). Nous avons donc une compétition entre ce mécanisme et l'autofocalisation. Dans des vapeurs d'alcalins, des chercheurs ont observé des traces filamenteuses de lumière ayant des dimensions limitées par la diffraction²¹. Par contre, dans l'eau, pour un faisceau laser de 800 nm, les deux effets devraient se contrebalancer au moment où la taille du faisceau atteint environ 2 μm . Expérimentalement, pour des puissances plus petites que P_{bd} , on peut observer des traces filamenteuses de lumière de 10 μm ¹⁰. Cela prouve que d'autres mécanismes entrent en jeu pour stabiliser l'autofocalisation avant la limite de la diffraction.

Des expériences faites dans des gaz atomiques ont démontré que, dans certains cas, la cause de la limitation de la taille des filaments, pour des puissances plus petites que P_{bd} , est la saturation de l'indice de réfraction. Par contre, dans le cas des gaz moléculaires, les expériences démontrent que l'autofocalisation s'arrête avant la saturation de l'indice de réfraction. La cause évoquée dans ce dernier cas est l'ionisation des molécules sous l'action du champ électrique intense généré par l'impulsion laser qui est plus facile à réaliser que dans le cas des gaz atomiques. L'accumulation de la charge libre modifie l'indice de réfraction en changeant sa valeur dans le sens opposé à l'effet Kerr. Pour un certain niveau d'intensité, le plasma devient suffisamment dense et contrebalance l'effet Kerr arrêtant la convergence. En phase condensée, l'autofocalisation arrête bien avant la saturation de l'indice de réfraction. Dans ce cas, les molécules

interagissent plus fortement entre elles, introduisant de cette façon d'autres degrés de liberté dans leur interaction avec les impulsions laser. Les expériences réalisées dans le régime ns, pour des puissances de 10^4 - 10^5 W et dans CS₂ liquide, ont montré que les mécanismes qui arrêtent l'autofocalisation sont l'émission stimulée Raman et Brillouin ⁵⁸⁻⁶². Dans le cas des impulsions sub-picoseconde se propageant dans un matériau condensé, et pour des puissances plus petites que P_{bd} , Bluembergen ¹¹ propose l'AI comme mécanisme principal responsables de l'accumulation de charge, cette dernière contribuant de manière importante, selon lui, à l'arrêt de l'autofocalisation. Pour l'eau et pour l'air (pour des pressions autour de 1 atm), dans le régime fs et à 800nm, Chin soutient que l'IMP/T et l'AI sont à l'origine de l'évitement de l'autofocalisation catastrophique. Ses propos sont soutenus par une combinaison de résultats expérimentaux et des simulations.

Pour mieux comprendre le mécanisme derrière la stabilisation de l'autofocalisation, nous devons regarder les deux paramètres qui jouent le rôle le plus important : la durée et l'intensité de l'impulsion. La durée de l'impulsion est importante parce que tout processus physique prend un temps fini pour répondre à une stimulation, pour se développer et pour relaxer. Avec les nouveaux lasers pulsés, nous pouvons produire des impulsions de lumière d'une durée très proche et même plus petite, que le temps caractéristique des mécanismes physiques responsables des effets optiques qui nous intéressent. Nous ne pouvons plus considérer la réponse de la matière comme étant instantanée, ainsi le rapport entre la durée de l'impulsion et les temps caractéristiques du milieu devient un paramètre important dans l'interprétation des faits. Simultanément, pour un régime de temps quelconque, l'intensité de la lumière va influencer de manière

différente les mécanismes physiques qui peuvent se trouver en compétition.

Nous avons laissé entendre que la photoionisation de la matière due à l'augmentation de l'intensité pendant le processus d'autofocalisation jouerait un rôle dominant dans la stabilisation de l'autofocalisation dans un milieu condensé, dans le régime de temps sub-picoseconde et pour des puissances en dessous de P_{bd} . La densité de charge engendrée provoque un changement de l'indice de réfraction opposé à l'effet Kerr, ce qui aurait comme résultat immédiat l'arrêt de l'autofocalisation. De plus, l'ionisation dissipe l'énergie emmagasinée dans l'impulsion de lumière. Ainsi, pendant la propagation, l'autofocalisation s'enclenche pour les pics qui possèdent une intensité qui dépasse le seuil d'autofocalisation, et progresse jusqu'à ce que l'effet de l'ionisation sur l'indice de réfraction devienne assez fort pour équilibrer l'effet Kerr optique. Dans l'eau, des études ^{8, 10, 11} montrent que la densité d'électrons devrait être de l'ordre de 10^{17} élec/cm⁻³ pour atteindre un équilibre entre ces deux effets. Au moment où la condition d'équilibre est atteinte, la convergence de la lumière est arrêtée mais l'ionisation continue de dissiper de l'énergie. La perte d'énergie signifie une diminution d'intensité et une diminution de la probabilité d'ionisation, ce qui relance l'autofocalisation. Un flux radial d'énergie s'installe : les zones limitrophes alimentent le processus l'ionisation, entretenant de cette façon l'équilibre dont on parlait précédemment. La condition d'équilibre est maintenue tant et aussi longtemps qu'il y a de l'énergie disponible. Au moment où l'intensité tombe en-dessous du seuil de l'autofocalisation, la lumière commence à diverger. Du même coup, nous pouvons aussi comprendre la dépendance en intensité de la longueur des filaments de lumière. Rien ne résume cette description mieux

que le graphique produit par A. Brodeur et S.L. Chin que nous présentons à la figure 2.3.1.2-1

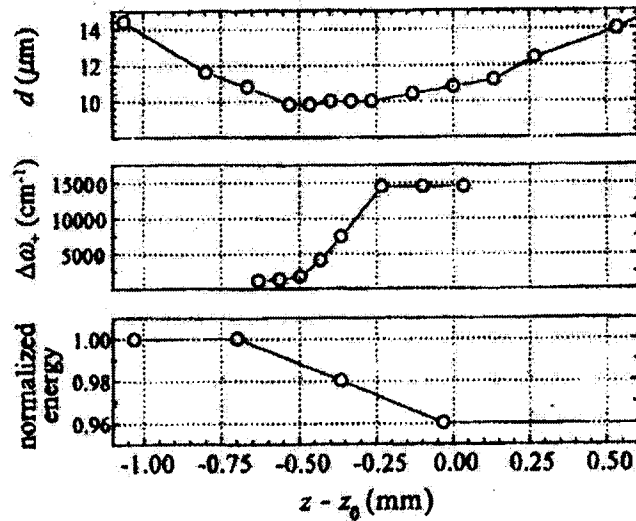


Figure 2.3.1.2-1 : du haut en bas : l'évolution du diamètre du faisceau avec la distance de propagation, l'élargissement spectral anti-Stokes et l'énergie de l'impulsion, pour une impulsion ayant une puissance de $P = 1.1P_{th}^{wl}$, où P_{th}^{wl} est la puissance seuil pour la génération du continuum. Nous voyons que sur une distance de 0.25mm le diamètre du faisceau reste à $10\mu\text{m}$. Sur cette distance on observe une perte en énergie et une augmentation de l'élargissement spectral qui témoignent des autres processus optiques non linéaires qui se développent à haute intensité. Cette région est appelée par les auteurs *filament*.

Selon cette description de l'autofocalisation en régime fs, les zones d'intensité maximale devraient laisser derrière elles une trace d'ionisation. Les électrons engendrés devraient se solvater, comme nous l'avons vu au cours de la section 2.2, et persister en un temps de l'ordre de la ns. Ainsi, dans ces conditions expérimentales, les filaments de lumière laisseraient une empreinte dans la matière sous forme de filaments d'électrons solvatés, qui peut être mise en évidence par des mesures spectroscopiques.

Quels pourraient être les mécanismes d'ionisation responsables de l'accumulation

de la charge libre ? Dans la section 2.1, nous en avons présenté deux, et nous avons laissé entendre qu'ils seraient dominants dans les conditions expérimentales qui nous concernent : IMP/T et AI. Le premier est l'action *directe* du champ sur les atomes ou molécules constituant le milieu, les électrons étant éjectés à la suite de cette interaction directe ¹⁴. Le deuxième vient des collisions entre des électrons quasi libres, chauffés par le champ EM intense engendré par l'impulsion laser, avec les atomes ou molécules constituant la matière. Il s'agit donc d'une ionisation *indirecte*, qui se fait par l'intermédiaire des électrons chauffés. Il est aussi important de remarquer que ces deux mécanismes de production d'électrons libres peuvent être actifs simultanément pour une certaine plage d'intensité et pour certaines valeurs de la durée de l'impulsion. L'AI est un processus qui se déclenche sur les électrons du background ou sur des électrons éjectés par IMP/T. Ce processus n'a pas besoin d'une grande puissance pour s'enclencher, cependant, il a besoin du temps pour se développer ⁹. De l'autre côté l'IMP/T est quasi instantanée mais a besoin d'une puissance beaucoup plus grande pour se produire. L'intensité, quant à elle, va influencer les deux à la hausse, mais pas dans la même mesure. Plus la durée de l'impulsion est courte, plus l'AI est défavorisée. Cela veut dire que moins d'électrons libres seront disponibles pour s'opposer à l'autofocalisation. De cette façon, l'intensité peut augmenter et favoriser l'IMP/T qui va engendrer plus d'électrons pour atteindre de nouveau l'équilibre avec l'effet Kerr. Le rôle des deux mécanismes d'ionisation varie de manière inversée en fonction de la durée de l'impulsion et il est soumis à la contrainte de l'équilibre entre les effets sur l'indice de réfraction généré par le plasma et par l'effet Kerr. On dit que la contribution de l'avalanche, donc la proportion d'ionisations indirectes, peut être négligée pour des impulsions <40fs ⁹.

2.3.1.3. Régime ns

Dans le cas des impulsions nanoseconde, l'AI est grandement favorisée au détriment de l'IMP/T. Pour des puissances tout juste au-dessus du seuil de l'autofocalisation, des chercheurs ont observé des filaments pouvant atteindre 5 μm de diamètre ⁵⁸⁻⁶¹. Dans ce régime, l'intensité à l'intérieur des filaments, pour des puissances tout juste au-dessus du seuil d'autofocalisation, atteint seulement 10^7 - 10^{10} W/cm^2 . Pour ces puissances, l'IMP/T n'est pas possible et l'AI n'a pas suffisamment d'énergie disponible pour se développer. L'autofocalisation sera stabilisée majoritairement par l'émission stimulées Raman et Brillouin ⁵⁸⁻⁶², comme nous l'avons dit précédemment. Ici, la conversion Raman et Brillouin dissipent l'énergie contenue dans l'impulsion laser, ce qui empêche l'autofocalisation catastrophique. En augmentant davantage la puissance d'entrée de l'impulsion, nous pouvons dépasser les capacités de dissipation d'énergie de la conversion Raman et Brillouin : l'ionisation deviendra éventuellement importante ¹². Dans ces conditions, le mécanisme d'accumulation de charge de loin dominant est l'AI qui se déclenche sur les électrons du "background" ⁹. Étant donné la longue durée de l'impulsion laser, l'AI a le temps de se développer pour former des plasmas d'une concentration dépassant le seuil du Bd_0 , et cela, avant que l'intensité maximale atteigne les valeurs seuil des autres processus optiques non linéaires. Pour l'eau, l'intensité seuil pour déclencher le Bd_0 est de l'ordre de 10^{10} - 10^{11} W/cm^2 pour des impulsions ns à 1064nm ³⁵. Si le Bd_0 survient à un endroit sur la trajectoire des impulsions, la propagation de la lumière est grandement affectée dans cette région et l'autofocalisation n'est plus possible derrière la zone affectée, mettant ainsi fin à l'augmentation de l'intensité.

Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, nous nous intéressons seulement au régime de puissance en-dessous du seuil de cet effet. De manière générale, plus la durée de l'impulsion est grande, plus la puissance seuil pour le Bd_0 est basse. Ainsi, en régime ns, il ne nous est pas possible d'observer l'automodulation de phase ou le mélange d'ondes à 2 à 4 photons, car leur seuil en intensité est plus élevé que la P_{bd} . Il n'est pas possible d'observer la génération de continuum. Par contre, l'émission stimulée Raman et Brillouin est possible avec un gain assez élevé.

Avant de conclure cette section, nous voudrions ajouter que, dans le régime nanoseconde, la puissance critique pour déclencher le Bd_0 est très sensible aux impuretés⁹. Ces dernières peuvent s'ioniser facilement et augmenter le nombre initial d'électrons sur lequel démarre le processus d'avalanche. Cela veut dire qu'une puissance plus petite est nécessaire, pour la même durée de l'impulsion, pour atteindre la densité critique du plasma et déclencher le Bd_0 . De plus, la puissance seuil à partir de laquelle le Bd_0 est observé est très mal définie à cause de la sensibilité du processus d'AI par rapport aux conditions initiales de son déclenchement. En régime sub-picoseconde, une grande partie des électrons libres qui vont prendre part à l'AI sont fournis par l'IMP/T qui est beaucoup plus stable. La stabilité de la population initiale d'électrons libres fait en sorte que l'intensité seuil du Bd_0 est mieux définie.

2.3.1.4. Régime sub-ps

Dans le régime sub-picoseconde, l'AI commence à être défavorisée à cause du peu de temps dont elle dispose pour le *buildup*. Par conséquent, la contribution de ce processus à l'accumulation du plasma est plus petite, ce qui élève le seuil en puissance du Bd_0 ⁹. Une multitude d'autres effets commencent à se manifester comme l'automodulation de phase, l'absorption de 2 ou 3 photons, le mélange d'ondes à 2-4 photons, l'IMP/T, etc. Par contre, l'émission Raman stimulée ^{63, 64} diminue pour des puissances tout juste au-dessus du seuil d'autofocalisation et ne devient importante que pour des très grandes puissances; l'émission Brillouin stimulée, quant à elle, disparaît. La génération du continuum qui se développe à l'intérieur des traces filamenteuses de lumière est observée avec une puissance seuil qui se confond avec celui de l'autofocalisation.

Dans ce régime de temps, on croit que l'accumulation de charge est en grande partie responsable de la stabilisation des filaments ⁶⁴. Les deux mécanismes d'ionisation, directe et indirecte, opèrent simultanément. Les expériences montrent que l'écart entre P_{bd} et P_{af} devient de plus en plus grand avec la diminution de la durée de l'impulsion laser, P_{bd} étant toujours supérieur à P_{af} ⁹. Cela laisse supposer que l'efficacité des deux mécanismes d'ionisation mis ensemble est réduite pour des impulsions de plus en plus brèves. Bref, l'autofocalisation s'enclenche à partir d'un certain seuil de puissance et se stabiliserait en majeure partie par l'ionisation pour des puissances allant jusqu'au seuil du Bd_0 . En effet, dans le régime ps, la puissance seuil P_{bd} est dangereusement proche de celle de l'autofocalisation et de la génération du continuum ⁹. En d'autres mots, si nous

augmentons légèrement la puissance d'entrée au-dessus du seuil de l'autofocalisation, la densité de charge dépasse le seuil critique, le Bd_0 apparaît quelque part sur la trajectoire des impulsions et l'autofocalisation n'est plus possible derrière la zone du Bd_0 . Par contre, dans le régime fs l'écart entre P_{af} et P_{bd} devient plus grand et nous avons une plus grande plage de puissance d'entrée sur laquelle l'autofocalisation est possible avant de provoquer le Bd_0 .

À l'intérieur de la plage $P_{af} - P_{bd}$, en augmentant graduellement la puissance d'entrée du faisceau laser au-dessus du seuil de l'autofocalisation (la durée de l'impulsion restant constante), on observe expérimentalement un allongement des filaments de lumière ainsi qu'une augmentation de leur nombre. En revanche, l'intensité maximale atteinte pendant la propagation semble rester stable ²⁶. De plus, le diamètre des filaments de lumière observés, formés par autofocalisation, ne semble pas être influencé de manière importante par l'augmentation de la puissance d'entrée. D'autres effets non linéaires prennent place dans les zones de forte intensité, c'est à dire le long des filaments de lumière. On observe aussi une augmentation de l'intensité du continuum avec l'augmentation de la puissance d'entrée des impulsions. Bref, selon les observations expérimentales réalisées par d'autres équipes, appuyées par les résultats obtenus au cours de cette étude, il semble que pour des valeurs de puissance qui se situent sur la plage $P_{af} - P_{bd}$, l'ionisation et les autres processus optiques qui affectent la distribution de l'intensité de l'impulsion laser se maintiennent en équilibre avec l'effet Kerr. L'excédent d'énergie est converti en un allongement des filaments plutôt qu'en une augmentation de la densité du plasma locale. Le diamètre des filaments ainsi que l'intensité maximale atteinte durant

la propagation ne semble pas varier sur cette plage d'intensité initiale. De plus, les dépôts de chaleur sont minimes.

Pour traduire ces propos dans un langage formel nous avons décidé d'adhérer au modèle d'autofocalisation utilisé par l'équipe de S. L. Chin ⁷. Ce modèle prend en considération la contribution à l'indice de réfraction du plasma d'électrons généré par l'AI et l'IMP/T, la diffraction et la dispersion de la vitesse de groupe (cette dernière devient importante dans le régime fs). Il permet de reproduire, avec une très bonne adéquation empirique, les effets optiques non linéaires subis par l'impulsion laser durant sa propagation, l'intensité seuil pour le Bd_0 et, bien sûr, l'évolution de la distribution d'intensité au cours de la propagation (caractérisée par la forme et la position relative des filaments ainsi que par la valeur de l'intensité maximale).

2.3.2. Autres informations utiles

Pour comprendre les effets optiques plus fins, il est très important de regarder en détails la dynamique de propagation des impulsions laser à travers la matière. Pour plus de détails sur la propagation des impulsions laser fs dans l'eau nous suggérons au lecteur de lire les derniers travaux de Chin et al. ⁷ où y sont présentés des résultats expérimentaux ainsi que des simulations qui tiennent compte de l'ionisation et d'autres mécanismes qui affectent la propagation. Dans ce qui suit nous allons regarder quelques points que nous jugeons importants pour l'application des impulsions laser dans le domaine de la radiobiologie.

2.3.2.1. *Durée de l'impulsion vs durée du champ intense*

Il a été mentionné antérieurement qu'un des paramètres importants est le rapport entre la durée de l'impulsion et les temps caractéristiques du milieu. Cependant, si nous regardons de plus près la dynamique de l'autofocalisation, nous réalisons que cela n'est pas aussi simple. Deux remarques s'imposent.

Premièrement, si nous parlons des effets non linéaires qui ne répondent qu'à partir d'un certain seuil d'intensité, ce qui est important, c'est seulement le temps pendant lequel l'intensité du champ dépasse ce seuil, ce temps étant généralement plus petit que la durée de l'impulsion. Cette considération doit être traitée sérieusement quand il s'agit des processus de photoionisation et de photodissociation qui sont très sensibles à la durée pendant laquelle le champ est considéré intense.

Deuxièmement, pendant la propagation, il peut y avoir des transformations importantes dans la distribution temporelle de l'intensité. Deux cas bien étudiés sont le *self steepening*^{2,7} et la *séparation temporelle de l'impulsion*^{65,66}. Dans le premier cas, la partie avant de l'impulsion devient plus abrupte et c'est l'inverse qui arrive avec la partie arrière. Cela veut dire qu'en un certain endroit sur la trajectoire l'intensité va passer de zéro à sa valeur maximale en moins de temps qu'en un autre endroit occupé par l'impulsion quelques instants avant, et qu'une fois le pic passé, l'intensité prendra plus de temps pour revenir à zéro qu'elle en a pris pour monter de zéro à sa valeur maximale. Or, plusieurs processus peuvent être sensibles à la variation dans le temps de l'intensité. Dans le cas de la séparation temporelle de l'impulsion, qui arrive pour des niveaux d'intensités

d'entrée très élevés, l'impulsion lumineuse se sépare selon l'axe de propagation en deux ou plusieurs entités. Ce qu'une molécule va «voir» dans ce cas, ce sera un train d'impulsions avec une durée plus petite que celle de l'impulsion initiale.

2.3.2.2. *La longueur d'onde de l'impulsion*

La puissance seuil d'autofocalisation dépend directement de la longueur d'onde (voir équation 2.3.1.1-2). P_{af} augmente avec la diminution de la longueur d'onde. Cela veut dire que l'intensité maximale qui est atteinte à l'intérieur des filaments et la densité d'ionisation varient aussi en fonction de la longueur d'onde. Ce paramètre peut aussi influencer les canaux de dissociation de la molécule d'eau.

2.3.2.3. *Autofocalisation et génération du continuum*

Nous avons parlé de la génération du continuum pour le régime ps et fs. A. Brodeur et al. se sont interrogés sur le lien entre ce phénomène et l'autofocalisation ¹⁰. Leurs résultats expérimentaux montrent que la puissance seuil pour la génération du continuum et de l'autofocalisation coïncident à toute fin pratique. La génération du continuum, est facilement détectable à l'œil nu dans les conditions de nos expériences. C'est pour cette raison pratique que nous prenons l'observation visuelle du continuum comme signe que l'impulsion laser s'autofocalise.

2.3.2.4. Utilisation des lentilles

En laboratoire on utilise souvent des lentilles pour «précipiter» l'autofocalisation. La longueur focale de ces lentilles exerce une grande influence sur la propagation et sur les effets des impulsions sur la matière. Sans lentilles, la longueur d'autofocalisation pourrait être trop longue et cela pourrait constituer un inconvénient. Cet inconvénient peut être d'ordre pratique car la longueur d'autofocalisation peut atteindre plusieurs dizaines de centimètres dans les matériaux condensés et plusieurs dizaines de mètres dans les gaz. Aussi, dans le cas des impulsions fs, où la dispersion est très importante étant donnée leur large bande spectrale, la propagation sur des longues distances modifie complètement la forme de l'impulsion. Pour certaines applications cet effet est indésirable. Il s'agit là d'une des raisons pour lesquelles les lentilles deviennent nécessaires dans certains cas. Il devient donc important de connaître leurs effets ⁷.

$$z_f' = z_f f / (z_f + f) \quad 2.3.2.4-1$$

z_f est la longueur d'autofocalisation, f est la longueur focale de la lentille utilisée, et z_f' est la distance derrière la lentille où l'autofocalisation commence.

En utilisant une lentille pour focaliser le faisceau à l'intérieur de l'échantillon, nous observons une convergence globale de la lumière, c'est-à-dire à grande échelle, et une convergence à une plus petite échelle à cause de l'autofocalisation (voir la figure 2.3.1.1-1). Cette dernière va se jouer sur les irrégularités en intensité sur la section transversale de l'impulsion. Plus la longueur focale est grande, plus les effets de

l'autofocalisation seront marquants et apparaîtront sur une plus grande distance. Les traces filamenteuses de lumière seront plus longues, la génération du continuum plus intense ⁷. Dans le cas opposé, la propagation est déterminée en grande partie par la convergence globale induite par la lentille et les traces filamenteuses seront plus courtes et le continuum moins intense. L'utilisation d'une lentille convergente peut induire aussi le Bd_0 , dans le cas où il n'aurait pas eu lieu autrement pour la même puissance. L'explication est simple. À cause de la convergence globale causée par la lentille, les traces filamenteuses qui se forment ne seront plus parallèles les uns aux autres. Elles seront placées le long des directions ayant un point de rencontre qui coïncide avec le foyer géométrique de la lentille ^{8, 37}. Si l'intensité est assez grande et pour une longueur focale assez courte, les traces filamenteuses de lumière peuvent s'unir et causer le Bd_0 .

2.3.2.5. *Zone de filamentation et zone de breakdown*

En combinant les paramètres intensité et longueur focale, nous pouvons obtenir une région de filamentation sans Bd_0 , une région de filamentation suivie d'une zone de Bd_0 ou, au cas où la longueur focale est assez courte et l'intensité est assez grande, nous pouvons avoir seulement une zone de Bd_0 sans avoir de filamentation ^{7, 37}. Il y a une différence majeure entre les effets sur la matière dans la zone de filamentation et dans la zone du Bd_0 . Nous avons dit antérieurement que l'intensité de la lumière est limitée à une valeur maximale à l'intérieur des filaments, et cette limitation est due à un équilibre qui est maintenu pendant la propagation entre l'ionisation et l'autofocalisation. La densité d'électrons libres devrait être de l'ordre de 10^{17} électrons/cm³. Le dépôt d'énergie sous

forme de température peut être considéré négligeable. Dans le cas du Bd_0 , la densité d'électrons peut se situer quelque part entre 10^{18} - 10^{20} électrons/cm³. Le plasma, étant au-delà de la densité critique, absorbe beaucoup d'énergie de l'impulsion lumineuse. La température à l'intérieur de la zone de Bd_0 a été estimée (à 40ns après le passage de l'impulsion) à 30-60 °C par E. Abraham et al.³⁷. Ce phénomène est aussi caractérisé par une explosion coulombienne avec la formation d'une onde de choc très destructrice, qui se développe sur une échelle de temps ns³⁷. La pression maximale atteinte en amont de l'onde de choc a été estimée par la même équipe à 10-40 MPa. Le fait de pouvoir contrôler ces deux régimes d'ionisation est un avantage si nous pensons à l'application des impulsions laser fs dans le domaine de la radiobiologie.

2.3.2.6. *Distribution spatiale des filaments*

En plus d'un contrôle sur le régime d'ionisation, nous pouvons aussi contrôler la distribution spatiale des filaments engendrés pendant la propagation des impulsions laser fs dans la matière. Nous avons vu que la distribution spatiale initiale de l'intensité a une grande influence sur la propagation. Des zones de forte intensité se forment autour des pics qui dépassent le seuil d'autofocalisation, accentuant de cette manière les irrégularités de la distribution d'intensité dans le plan radial. Cela est une conséquence directe de la dépendance en intensité de l'indice de réfraction.^{1, 34} Nous pouvons donc contrôler le nombre des filaments ainsi que leur distribution spatiale en agissant sur la distribution radiale de l'intensité des impulsions laser.

Des résultats expérimentaux obtenus par d'autres équipes montrent des filaments distribués sous forme d'anneau obtenus à partir d'un faisceau diffracté par un iris d'ouverture circulaire (voir figure 2.3.2.6-1)



Figure 2.3.2.6-1 : Image du plan transversal d'une impulsion laser dans la zone d'autofocalisation, après avoir passé à travers une ouverture circulaire. Nous voyons des filaments apparaître sur des anneaux, qui constituent le patron de diffraction. Cette image a été tirée de l'article de la référence 76

2.3.3. Quelques chiffres importants

Nous allons donner ici quelques chiffres importants dans le cas de l'autofocalisation des impulsions laser fs de 800nm dans l'eau liquide :

- **Puissance seuil d'autofocalisation** dans l'eau en régime fs pour des impulsions de 800nm: $P_{af} = \approx 4.2\text{MW}$.
- **Puissance critique pour le *breakdown* optique** dans l'eau en régime fs pour des impulsions de 800nm: $P_{bd} = \approx 4.4\text{MW}$. La puissance critique du Bd_0 augmente avec le *bandgap* du matériau, et augmente en diminuant la durée de l'impulsion laser.

- **Diamètre des filaments** : nous trouvons dans la littérature des valeurs allant de 5 à 10 μm . Pour un certain type d'expérience le diamètre des filaments engendrés par une même impulsion lumineuse peut varier d'environ 20%.
- **Longueurs des filaments** : la longueur des filaments varie en fonction de l'intensité d'entrée, pouvant aller de 0 à plusieurs mm; des filaments de différentes longueurs peuvent être observés en même temps pour une même impulsion laser.
- **Nombre de filaments** : varie en fonction de l'intensité d'entrée et est très sensible à la distribution d'intensité sur la section transversale de l'impulsion.
- **Densité d'électrons** à l'intérieur des filaments : $10^{17} - 10^{18}$ électrons / cm^3
- **Densité critique du plasma** pour le Bd_0 : 10^{18} électrons / cm^3
- **Densité d'électrons atteinte pendant le Bd_0** : $10^{18} - 10^{20}$ électrons / cm^3

2.4. Effets de la radiation sur la matière, le cas de l'eau.

Cette section traite de la radiation ionisante et de ses effets sur la matière. Nous allons porter notre attention particulièrement sur l'eau en phase liquide, ce qui suscite un grand intérêt scientifique, faisant aussi l'objet d'étude dans notre projet. En ce qui concerne les différents types de radiation, nous allons nous concentrer seulement sur ceux qui sont le plus utilisés en radiobiologie. Notre intention première en écrivant ce chapitre a été de caractériser les principaux effets de la radiation sur l'eau et de préparer le lecteur à une comparaison entre ces effets et ceux qui sont induits par les impulsions laser fs de haute puissance. Cette comparaison sera faite en termes d'ionisation. Nous allons donc

mettre l'accent sur la distribution spatiale de la densité des électrons et des ions engendrés pendant la radiolyse.

En 1902, six ans après la découverte de la radiation par Henri Becquerel, Giesel observa la décomposition de l'eau sous l'influence d'un sel de radium dissous. Cet événement historique fut le point de départ d'une très grande et fructueuse campagne de recherche sur les effets de la radiation sur la matière. L'eau est devenue très vite le milieu cible par excellence, en raison de son importance pour la vie. Une autre raison qui a donné à l'eau une grande priorité a été son utilisation comme agent de ralentissement des réactions nucléaires au cœur des réacteurs. En fait, certains produits de la radiolyse sont très réactifs et peuvent affecter des composantes importantes des réacteurs, pouvant ainsi mener à des catastrophes. Il devient primordial de connaître le comportement de l'eau au moment où elle est soumise à un rayonnement divers et intense. Les connaissances accumulées au fil des années dans ce domaine ont ouvert la voie à des applications intéressantes de la radiation, notamment en médecine, en chimie sous radiations, en imagerie et autres.

Nous pouvons parler de deux types de radiation: particulaire, qui est constituée des particules matérielles dotées d'une énergie cinétique (les électrons e^- , les positrons e^+ , protons p^+ , les alphas α^{++} , les ions, etc.) ou électromagnétique, constituée des photons (radiation X ou γ). La radiation peut être issue des réactions nucléaires ou de désintégrations des éléments radioactifs, ou elle peut être produite à l'aide des accélérateurs de particules ou des synchrotrons. Dans le premier cas, nous pouvons citer parmi les types de radiations les plus communs, les électrons et les positrons (aussi

appelés radiations β^- ou β^+), les particules alpha ${}^2\alpha^{4++}$, les neutrons 1_0n les radiations X et γ , etc. Des γ de 511 keV peuvent aussi être créés à la suite de l'annihilation d'un positron avec un électron. Une autre technique répandue pour la production des rayons X est le rayonnement de freinage des électrons sur des atomes lourds. Les synchrotrons, et plus récemment les lasers fs, sont aussi utilisés pour générer des rayons X. Les faisceaux d'ions, de protons ${}^1_1p^{1+}$ ainsi que des électrons, sont produits le plus souvent à l'aide des accélérateurs. Récemment, des lasers fs ont été utilisés pour produire des faisceaux d'électrons de très haute énergie (plusieurs MeV) ^{67,73} mais de faible intensité.

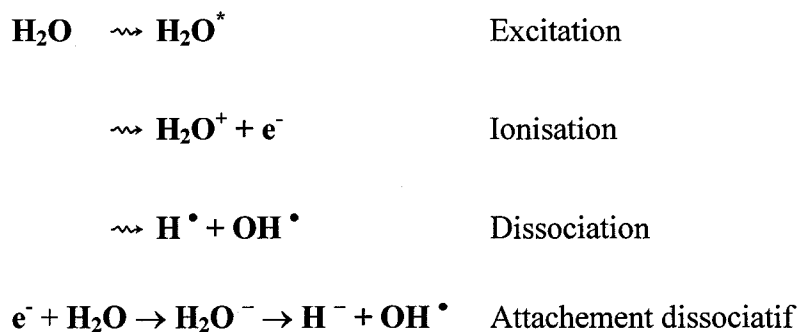
Parlant de l'interaction de la radiation avec la matière, nous pouvons distinguer deux étapes principales. L'étape *physique*, qui est l'interaction elle-même et qui a comme résultat l'excitation, l'ionisation et la dissociation des atomes et de molécules composant le matériau. À la suite de l'étape physique, le milieu se retrouve dans un état de déséquilibre. Il va s'en suivre une période de réajustement, où les produits nouvellement formés au cours de l'étape physique, vont diffuser dans le milieu et vont se recombiner entre eux et avec les molécules et les atomes qui composent le matériau. Il se forme ainsi des produits stables et leur concentration s'homogénéise progressivement. On appelle cette partie l'étape *physico-chimique*. Ces deux étapes ont été étudiées en détails pour des électrons et des protons comme radiation incidente par J.-P. Jay-Gerin et son équipe ^{70,71}.

Dans les deux prochaines sections, nous allons explorer sommairement ces deux étapes, en énumérant les différents mécanismes qui y sont à l'œuvre. Nous nous préparons ainsi à la section 5.3, où nous allons explorer la distribution spatiale de la

densité des produits radiolytiques dans le cas des radiations les plus utilisées en radiobiologie.

2.4.1. La partie physique

L'interaction électromagnétique entre les particules ou les photons de la radiation et les atomes ou les molécules qui composent le matériau, reste au cœur des effets de la radiation sur la matière. Les interactions avec les noyaux des atomes du milieu sont très rares et deviennent importantes à des énergies très grandes, énergies qui sortent du domaine d'application en radiobiologie. Si nous restons dans les paramètres usuels, les interactions avec les noyaux ne contribuent qu'à un petit pourcentage aux effets qui nous intéressent ici; dès lors, nous n'en tiendrons pas compte. Les électrons du milieu jouent le rôle le plus important et déterminent en grande partie les effets observés. Par le fait même, tous les mécanismes qui prennent place pendant l'interaction de la radiation avec la matière, dépendent dans une certaine mesure de la densité volumique des électrons. Les résultats de ces interactions sont : l'ionisation, la dissociation et l'excitation des atomes ou molécules cibles.



Ces effets peuvent être *directs* ou *indirects*. On appelle effet direct le résultat de l'interaction directe d'une particule faisant partie de la radiation, avec un atome ou une molécule composant la matière. Les électrons produits par une ionisation directe portent le nom d'*électrons secondaires*. Par effet indirect nous entendons un effet qui est le résultat d'une interaction entre un électron secondaire et un atome ou une molécule composant la matière.

Nous allons traiter la partie physique en deux étapes : la radiation particulaire d'une part et la radiation de photons et des neutrons de l'autre. Du point de vue de la radiolyse, ces deux classes de radiation engendrent des effets différents.

2.4.1.1. *La radiation particulaire*

Une particule chargée qui traverse un milieu perd son énergie à travers des collisions coulombiennes. Ces collisions se font pour la plupart avec les électrons de la cible. Selon l'énergie initiale de la particule incidente et selon la structure électronique des atomes ou des molécules rencontrés, des paquets d'énergie d'une quantité déterminée peuvent être transférés à ces derniers, provoquant de cette manière leur ionisation, dissociation ou excitation.

Pour un projectile lourd d'énergie cinétique T , la probabilité qu'il donne une énergie E à un électron faisant partie de la structure du milieu (la *section efficace différentielle* $d\sigma(E)$ d'interaction) est donné par l'expression :

$$d\sigma(E) = 2z^2\pi r_0^2 \frac{m_0c^2}{\beta^2} \frac{dE}{E^2} \quad 2.4.1.1-1$$

z est la charge du projectile; m_0 est la masse de l'électron cible; $r_0 = e^2/4\pi\epsilon_0 m_0c^2$ avec ϵ_0 la permittivité du vide; $\beta = (v^2/c^2) = (T(T+2Mc^2))/(T+Mc^2)^2$.

Pour cette équation, il a été posé à titre d'hypothèse que l'énergie du projectile est beaucoup plus grande que l'énergie de liaison de l'électron cible. Par conséquent, elle n'est pas valable à des très faibles énergies où il devrait être possible d'observer des effets de la structure atomique/moléculaire. On note à partir de l'équation 2.4.1.1-1 que la probabilité d'interaction est proportionnelle au carré de la charge de la particule incidente et inversement proportionnelle au carré de son énergie cinétique. De plus, l'échange des petits paquets d'énergie est favorisé. Une particule lourde ne peut pas transmettre à un électron faisant partie de la structure de la matière plus qu'un maximum d'énergie égal à $2m_0c^2\beta^2$. Par exemple un proton de 1.4 MeV ne peut pas transférer plus que 3.6 keV.

Si le projectile est un électron, l'équation équivalente est :

$$d\sigma(T,E) = 2\pi r_0 \frac{m_0c^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{E^2} + \frac{1}{(T-E)^2} - \frac{m_0c^2(2T+m_0c^2)}{E(T+m_0c^2)(T-E)} + \frac{1}{(T+m_0c^2)^2} \right] dE$$

2.4.1.1-2⁷⁷

Nous retrouvons les mêmes tendances générales comme dans le cas des particules lourdes. Dans le cas des électrons, l'énergie maximale transférée à un autre électron lié est de $T/2$, soit la moitié de son énergie cinétique. Les électrons peuvent aussi perdre leur énergie par un autre mécanisme qu'on appelle *bremsstrahlung* ou *rayonnement de freinage* (voir équation 2.4.1.1-3). Pour des grandes énergies cinétiques ($>MeV$), ils peuvent pénétrer assez profondément à l'intérieur d'un atome et interagir directement avec les noyaux. Étant donné leur petite masse, ils sont fortement déviés pendant ces interactions en émettant des photons. Ce mécanisme est d'autant plus efficace que la cible est composée d'atomes lourds.

$$d\sigma(h\nu) = z_{\text{cible}}^2 \frac{r_0^2 c^2}{4\pi\epsilon_0 c\hbar} \frac{\varphi(T,Z,h\nu)}{h\nu} d h\nu \quad 2.4.1.1-3^{77}$$

φ est la fonction modifiant la forme du spectre d'émission.

Pour avoir une idée des grandeurs en jeu, dans le cas de l'eau et pour des électrons de 10 MeV, seulement 5% de l'énergie dissipée est due à l'effet *bremsstrahlung*. Pour 100 MeV le pourcentage monte à 31%.

Si l'énergie perdue par la particule au cours de ses interactions ne quitte pas le milieu sous forme d'un rayonnement quelconque, mais se traduit en un changement de sa structure ou en une augmentation de la température locale, nous parlons de *dépôt d'énergie*. Un concept qui traduit bien cette réalité est le *transfert d'énergie linéaire (TEL = $\partial E/dx$)* qui est la même chose que le *pouvoir de ralentissement* dans le cas des particules. Les paramètres importants sont la charge et la masse de la particule incidente

ainsi que la densité d'électrons liés de la cible. Le *TEL* nous donne la quantité d'énergie déposée par la particule incidente par unité de longueur de sa trajectoire.

Pouvoir de ralentissement pour les particules lourdes :

$$S_{\text{ion}} = 4\pi r_0 z^2 N_o \rho \frac{m_0 c^2}{\beta^2} \left[\ln \left[\frac{2m_0 c^2 \beta^2}{I(1-\beta^2)} \right] - \beta^2 - \sum_i \frac{c_i}{z} \right] \quad 2.4.1.1-4^{77}$$

z est la charge, N_o est le nombre d'électrons par unité de masse, ρ la densité, I le potentiel d'ionisation moyen et c_i/Z est le paramètre des couches atomiques avec Z le numéro atomique.

Le pouvoir de ralentissement pour les électrons est:

$$S_{\text{ion}} = 2\pi r_0 N_o \rho \frac{m_0 c^2}{\beta^2} \left[\ln \frac{T^2(T+2m_0 c^2)}{2m_0 c^2 I} + \frac{T^2/8 - (2T+m_0 c^2)m_0 c^2 \ln 2}{(T+m_0 c^2)^2} + 1 - \beta^2 - \delta \right] \quad 2.4.1.1-5^{77}$$

δ tient compte des effets relativistes.

Au cours des collisions, des électrons secondaires peuvent être créés et éjectés avec une grande énergie dans différentes directions. Ils peuvent donc s'éloigner de la trajectoire de la particule incidente et déposer leur énergie ailleurs. La distribution spatiale du dépôt d'énergie détermine les effets de la radiation sur la matière, influençant la formation de nouvelles espèces chimiques. Elle détermine aussi la sensibilité du vivant

face à la radiation. Ainsi, une particule lourde, tel qu'un proton ou un ion, va laisser une trace très mince d'à peine quelques dizaines de nm ⁶⁸. À l'intérieur de cette trace, des atomes et des molécules seront ionisés, dissociés ou excités. Ici et là, des électrons secondaires avec une énergie plus grande vont s'éloigner et vont déposer de l'énergie à une certaine distance latérale. Le pourcentage d'énergie déposé à l'extérieur de la trace principale (dans la pénombre) est toujours petit car les échanges à basse énergie sont favorisés dans les interactions coulombiennes ⁶⁹. La densité d'événements (ionisation, dissociation et excitation) sur la trace principale (ou le cœur) est donnée par la probabilité d'interaction (entre la particule incidente et la matière) qui varie avec l'énergie de la particule ionisante. Par ailleurs, si les particules incidentes sont des électrons, étant donné leur petite masse, ils peuvent être fortement déviés, contrairement aux protons ou aux ions qui ont une trajectoire linéaire. Dans ce cas, la diffusion latérale du dépôt d'énergie augmente avec la masse des atomes composant la matière lorsque l'énergie cinétique des électrons incidents est petite. Étant donné que la diffusion est plus grande à des petites énergies, elle augmente avec la distance de pénétration de l'électron et elle devient très prononcée en fin de trajectoire. Sur la figure 2.4.1.1-1, nous pouvons voir des traces d'ionisation produites par des électrons et des protons.

Les neutrons n'ont pas de charge et perdent de l'énergie en interagissant avec des noyaux, l'échange d'énergie étant plus grand dans le cas des noyaux légers. Ce sont les électrons secondaires, générés à la suite de ces interactions, qui vont déposer l'énergie des neutrons incidents. Nous reviendrons sur le cas des neutrons dans la section suivante.

Nous allons voir que leurs effets s'apparentent beaucoup aux effets de la radiation photonique. Cette similitude est due à leur neutralité.

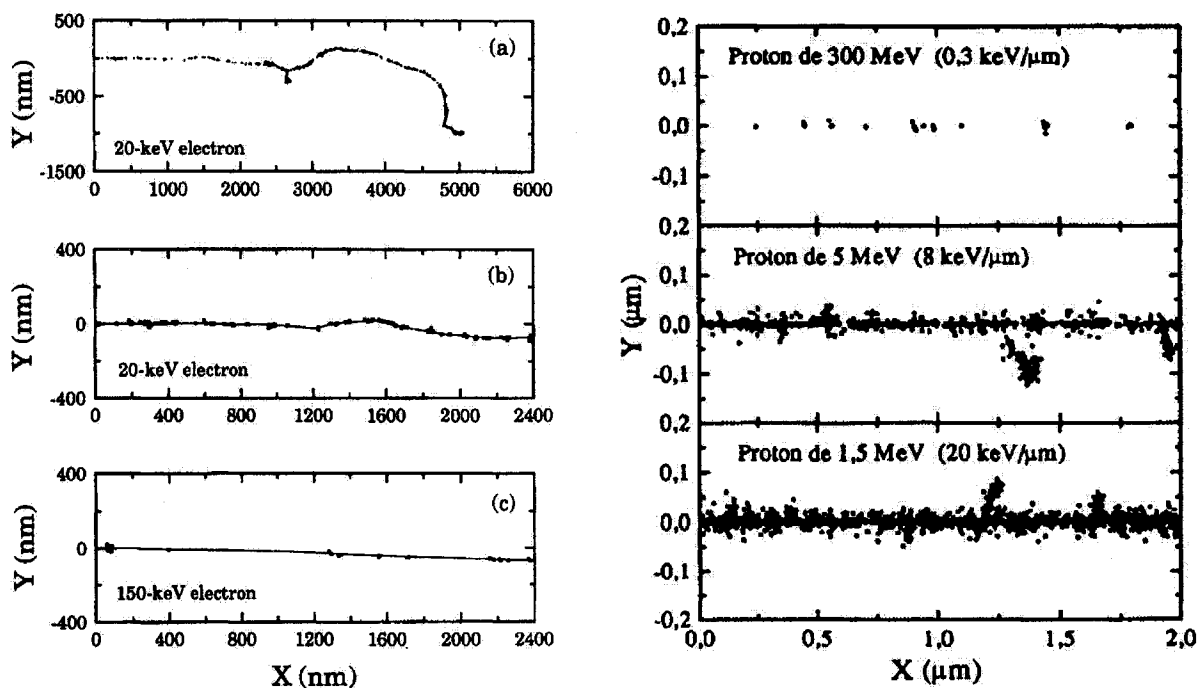


Figure 2.4.1.1-1 : Des traces d'ionisation dans l'eau obtenues à partir des simulations Monte Carlo pour des électrons ⁷⁰ (à gauche) et des protons ⁶⁸ (à droite)

2.4.1.2. La radiation photonique et les neutrons

Dans le cas de la radiation EM nous avons aussi plusieurs mécanismes de dépôt d'énergie en jeu et leur importance dépend de l'énergie des photons ainsi que de la structure électronique de la matière. Pour des photons avec une énergie allant jusqu'à quelques centaines de eV, nous avons les phénomènes de **photoexcitation** atomique ou moléculaire qui dominent.

Pour des énergies qui dépassent les 500 eV, l'effet photoélectrique, qui est l'absorption totale du photon et l'émission d'un électron préalablement lié, devient l'effet dominant. L'énergie cinétique de l'électron éjecté est égale à l'énergie du photon initial moins l'énergie de liaison de l'électron. En ce qui concerne la dépendance du milieu, l'effet photoélectrique est à peu près proportionnel à Z^3 (Z est le numéro atomique des atomes composant le milieu). Pour ce qui est de la direction selon laquelle l'électron secondaire est éjecté, nous avons que la probabilité des grands angles augmente avec la diminution de l'énergie du photon incident. Par exemple, pour des photons de 1.5MeV, la grande majorité des électrons seront émis vers l'avant à l'intérieur d'un cône d'environ 20° .

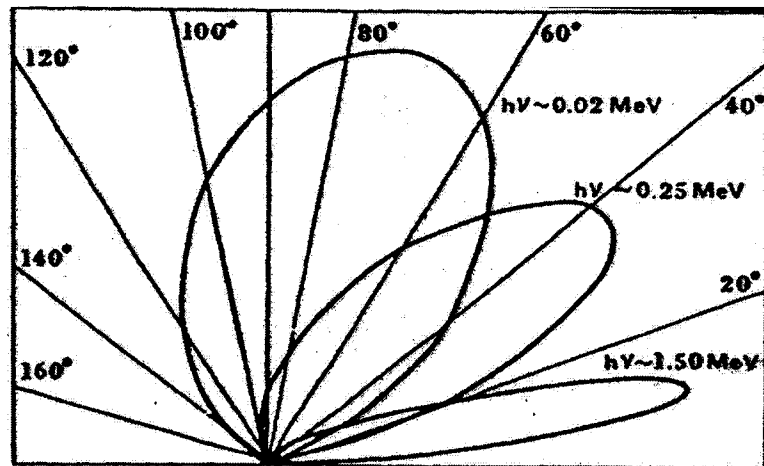


Figure 2.4.1.2-1 : Section efficace pour l'émission du photoélectron par l'effet photoélectrique pour un matériau à Z petit ⁷⁷.

L'effet Compton est un autre mécanisme qui devient important pour des énergies encore plus élevées. Il s'agit ici de la diffusion du photon incident sur un électron libre ou quasi-libre du milieu. La probabilité d'interaction Compton est maximale autour de 1

MeV et l'énergie moyenne transmise à l'électron au cours d'une interaction augmente avec l'énergie du photon. L'importance de cet effet est proportionnelle à la densité d'électrons du matériau.

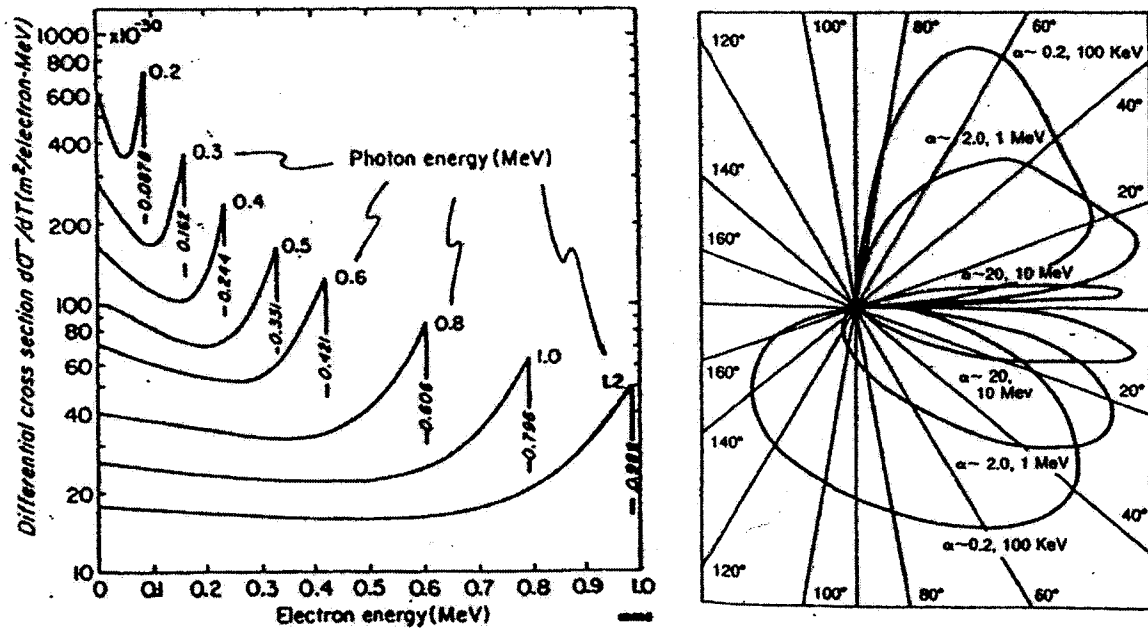


Figure 2.4.1.2-2 : À gauche nous avons le spectre d'énergie des électrons Compton; à droite, le diagramme angulaire des probabilités d'effet Compton pour le photon diffusé et pour l'électron Compton ⁷⁷.

Dans ce cas-ci, comme dans le cas de l'effet photoélectrique, la probabilité que l'électron soit éjecté avec des grands angles diminue avec l'augmentation de l'énergie du photon incident. Par exemple, pour des photons qui dépassent 2 MeV, la majorité des électrons seront émis vers l'avant dans un cône de 40°.

Finalement, pour des photons d'énergies plus grandes que 1.022 MeV, nous avons la possibilité de **création des paires**, qui est en fait la conversion du photon en masse, donnant ainsi naissance à une paire électron-positron. Ce phénomène se réalise à la suite

de l'interaction du photon incident avec le champ EM intense, proche des noyaux atomiques. Les deux particules créées vont être émises avec une très grande probabilité vers l'avant. L'importance de cet effet augmente rapidement avec Z de la cible.

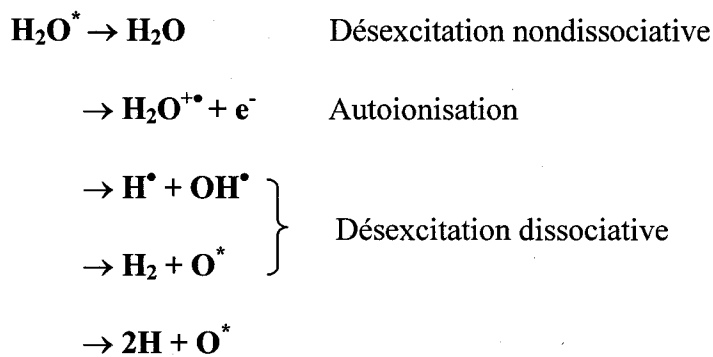
Dans le cas des photons, le TEL est défini comme étant le TEL moyen des électrons secondaires. La même définition est donnée pour les neutrons étant donné qu'ils ont une charge nulle et qu'ils ne peuvent pas interagir directement avec les électrons atomiques. Le dépôt d'énergie pour ces types de radiation se fait en grande partie de façon indirecte.

En somme, un photon qui traverse un matériau peut subir l'un des effets décrits ci-dessus. La probabilité d'interaction dépend de son énergie et des propriétés de la matière. Connaissant cette probabilité ainsi que l'énergie moyenne déposée par interaction et la distribution angulaire d'émission des électrons secondaires, nous pouvons reconstruire approximativement la distribution spatiale du dépôt d'énergie. Les succès des simulations démontrent l'adéquation empirique des modèles utilisés.

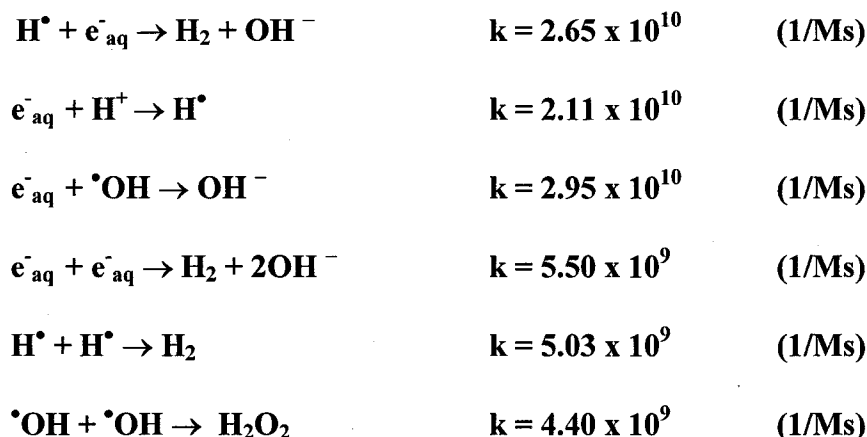
2.4.2. Partie physico-chimique

Dans la section précédente nous avons passé rapidement en revue la physique de l'interaction de la radiation avec la matière. Il est maintenant important de nous pencher sur les résultats de ces interactions dans le cas de l'eau. Comme nous l'avons mentionné antérieurement, les effets premiers sont l'ionisation, la dissociation ou l'excitation des

atomes ou des molécules composant le matériau. À la suite de ces effets, nous avons création de nouvelles espèces radiolytiques. Dans les premières fs suivant l'interaction, nous pouvons trouver sur les traces de la radiation les produits suivants: e^- , H_2O^+ , H_2O^* , HO_2^* , $\cdot OH$, OH^- , H^+ , H^\bullet , O , O^- , O_2 , $O_2^{\bullet -}$ et fort probablement d'autres espèces. Les électrons vont se solvater en dedans d'une picoseconde, comme nous l'avons vu à la section 2.2. Quelques picosecondes suivant l'interaction avec la radiation, les molécules d'eau excitées peuvent subir les transformations suivantes :



Les autres espèces peuvent réagir entre elles pour former d'autres molécules transitoires ou stables. Voici quelques exemple de réactions possibles :





Le H_2 et le H_2O_2 sont des molécules stables qui peuvent survivre et être détectées longtemps après l'irradiation. L'éventuelle détection de ces espèces, dans le cas de la photolyse, serait un indice qui nous suggérerait qu'une chimie semblable à celle qui prend place à la suite de la radiolyse, serait provoquée aussi dans le premier cas.

Avant de clore cette section, nous trouvons important de mentionner que la chimie qui suit l'interaction de la radiation avec l'eau dépend fortement du pH de celle-ci. De plus, la présence d'autres solutés, comme l'oxygène par exemple, peuvent influencer de manière importante la quantité de nouvelles espèces formées. Certains solutés peuvent agir comme de bons capteurs des espèces radiolytiques primaires et modifier, par le fait même, le déroulement des chaînes de réactions.

3. Matériel et méthodes expérimentales

3.1. Système laser

Notre source d'impulsions, c'est un système laser de Spectra-Physics. La figure 1 présente une photo de l'ensemble de ce système. Le montage est composé d'un laser continu (cw) (le Millennia), de deux lasers pulsés (le Tsunami et le Merlin), d'un

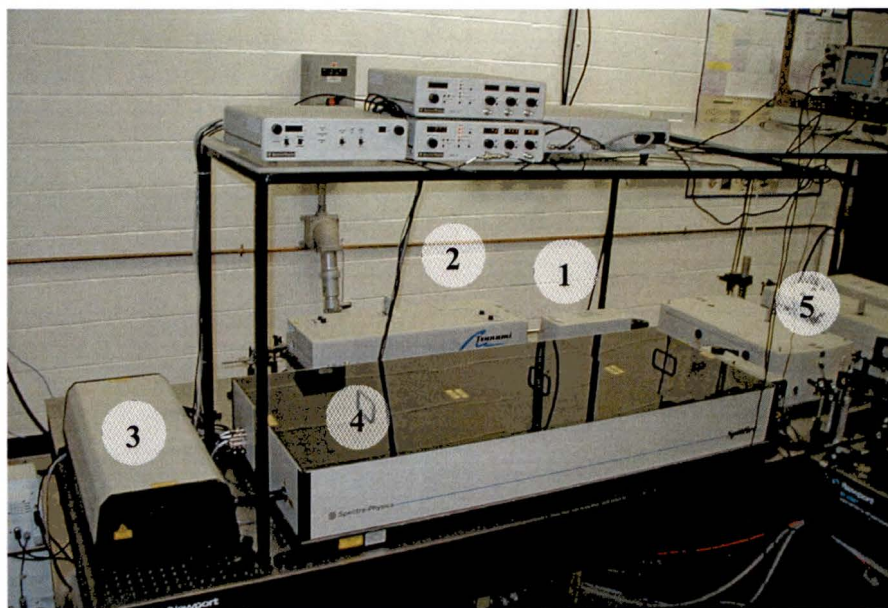


Figure 3.1-1 : Photo du système laser utilisé pour nos expériences

amplificateur (le Spitfire) et d'un OPA. Ce dernier nous permet de changer la longueur d'onde des impulsions. Pour mesurer la durée des l'impulsions nous nous servons d'un autocorrélateur.

Les impulsions laser femtoseconde sont produites à l'intérieur du Tsunami qui est pompé optiquement par le Millennia. Par la suite, les impulsions sortant du Tsunami sont

amplifiées à l'intérieur du Spitfire. Le Merlin fournit l'énergie nécessaire au processus d'amplification. Il est important de mentionner que l'ensemble du système peut être modifié pour pouvoir fonctionner soit en régime femtoseconde soit en picoseconde.

3.1.1. Le Millenia (no. 1 sur la photo 3.1-1)

Le Millenia est un laser continu qui utilise comme milieu actif un barreau de Nd : YVO₄. Il est pompé optiquement par des diodes laser et est doublé en fréquence à l'intérieur même de la cavité par un cristal LBO. Ce laser sert de pompe pour le Tsunami. Le tableau 1 illustre ses spécifications.

3.1.2. Le Tsunami (no. 2 sur la photo 3.1-1)

Le Tsunami est le cœur du système laser. C'est à ce stade que les impulsions femtoseconde sont produites par un processus d'interférence des modes longitudinaux du laser par blocage en phase. Une impulsion fs est émise à chaque 12.2 ns (82 MHz). Comme milieu actif, on utilise du Ti:sapphire qui a une très large bande de fluorescence (600–1000 nm) permettant ainsi la construction d'impulsions d'une très courte durée. Ce laser peut être ajusté pour produire des impulsions femtoseconde ou picoseconde. Au cours de nos expériences nous avons utilisé seulement l'option femtoseconde. Le tableau 2 illustre les spécifications de ce laser.

3.1.3. Le Merlin (no. 3 sur la photo 3.1-1)

Le Merlin est un laser pulsé (250 nanosecondes) à Nd :YLF, *Q-switched*, doublé en fréquence à l'intérieur de la cavité par un cristal non linéaire LBO. Le milieu actif est pompé à l'aide des lampes à arc électrique au krypton. Le rôle de ce laser est de pomper de l'énergie dans le Spitfire, énergie nécessaire pour le processus d'amplification des impulsions produites par le Tsunami. Le tableau 3 présente ses spécifications les plus importantes.

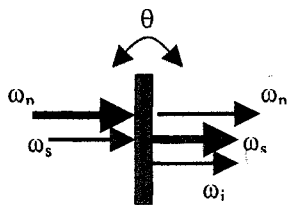
3.1.4. Le Spitfire (no. 4 sur la photo 3.1-1)

À l'intérieur du Spitfire sont amplifiées les impulsions femtoseconde produites par le Tsunami. Le processus d'amplification est limité par les dommages optiques dus à une trop forte intensité à l'intérieur de la cavité. Le seuil de dommage en intensité pour le cristal de Ti:saphire est d'environ 10 GW/cm^2 . Pour contourner ce problème et augmenter les capacités d'amplification, on procède en trois étapes. La première étape consiste à étirer temporellement l'impulsion, cela a pour effet de diminuer la puissance au pic de l'impulsion, ce qui permet d'éviter les dommages optiques. Cette étape est suivie de l'amplification proprement dite qui peut nous donner des impulsions ayant une énergie typique de 0.6mJ (selon la longueur d'onde) à partir de quelques nJ, dans le régime femtoseconde. En dernier lieu on procède à la re-compression temporelle qui est essentiellement le processus inverse de la première étape. On obtient de cette façon des

impulsions ayant presque la même durée qu'à l'entrée mais d'une intensité beaucoup plus grande. Les tableaux 4 et 5 présentent les spécifications du Spitfire.

3.1.5. L'OPA (no. 5 sur la photo 3.1-1)

L'OPA, acronyme qui vient de «Optical Parametrical Amplification», est un montage qui nous permet de changer la longueur d'onde des impulsions. Le mécanisme physique repose sur un effet optique non linéaire qui permet le transfert d'énergie d'une onde (la Pompe) d'une fréquence ω_p à deux ondes (Signal et Idler) de fréquence ω_s et ω_i , les trois ondes se propageant ensemble dans un cristal non linéaire (BBO de type 2). Pour respecter la conservation de l'énergie et du moment angulaire nous avons la création d'une troisième onde (Idler) de fréquence ω_i . L'angle d'accord de phase θ (l'orientation du cristal par rapport à la direction de propagation des ondes ω_p et ω_s) fixe les valeurs des fréquences ω_s et ω_i , ω_p étant connue.



$$\omega_p = \omega_s + \omega_i$$

$$\Delta k = k_p - k_s - k_i = 0$$

Figure 3.1.5-1 : Principe de l'OPA

En plus du BBO, on peut aussi utiliser d'autres cristaux pour doubler la fréquence du Signal ou de l'Idler, ou pour faire leur somme ou leur différence de fréquence. L'OPA est une pièce d'équipement très importante pour la spectroscopie; elle nous permet de couvrir une plage de longueur d'onde très large, allant de 300 nm jusqu'à 10 μm en

utilisant différentes combinaisons de cristaux. Les tableaux 6 et 7 nous donnent les spécifications de l'OPA pour le régime fs.

3.1.6. L'Autocorrélateur

L'Autocorrélateur est une pièce essentielle pour caractériser les impulsions produites par le système laser décrit ci-dessus, la durée des impulsions étant un paramètre très important pour nos expériences. Le tableau 6 nous donne quelques spécifications de cette composante.

3.1.7. Montage expérimental

Rappelons que ce que nous voulons mesurer, c'est la présence des électrons solvatés sur le trajet d'une impulsion laser fs de haute puissance. À la section 2.2 nous avons appris que suite à l'ionisation de l'eau, les électrons se solvatent en un temps d'environ 1 ps, formant ainsi une nouvelle espèce, l'électron solvaté. Selon le spectre de la figure 2.2-1, cette espèce absorbe de la lumière autour de 720 nm. Le montage *Pompe/Sonde*, que nous allons décrire un peu plus loin, a été conçu pour détecter les électrons solvatés.

L'idée principale derrière le montage de type *Pompe/Sonde* est simple. Deux impulsions, qui se propagent selon des trajectoires différentes, se rencontrent en un endroit précis à l'intérieur d'un échantillon. Une de ces impulsions (la *Pompe*) perturbe le

milieu à cet endroit et l'autre (la *Sonde*) traverse cette région perturbée et transporte avec elle de l'information sur les changements induits. Dans notre cas, nous voulons que la *Pompe* ionise l'eau liquide. Nous utilisons donc des impulsions de 790nm et d'une puissance au-dessus du seuil d'autofocalisation de l'eau. Nous voulons par la suite détecter la présence des électrons à l'état solvaté. Ainsi, nous avons utilisé comme *Sonde* une impulsion à 720nm. Étant donné que l'espèce qui nous intéresse a un temps de formation et une durée de vie très courte (≈ 1 ps et ≈ 1 ns respectivement), nos impulsions *Pompe* et *Sonde* doivent aussi avoir des durées très courtes. C'est la durée de ces impulsions qui nous donne la précision temporelle de la mesure. Dans le cas de nos expériences, les deux impulsions ont environ 100fs, ce qui est suffisant pour résoudre dans le temps la formation de l'électron solvaté.

Entre les moments où les deux impulsions passent à travers le point d'intersection (entre la perturbation et la mesure), le délai est contrôlé au moyen d'un miroir mobile qu'on appelle *ligne à retard* à l'aide de laquelle nous pouvons modifier la longueur du trajet de l'impulsion *Sonde*. De cette façon, la *Sonde* peut être retardée ou avancée par rapport à la *Pompe*. Cela nous permet de suivre dans le temps l'état de la région perturbée de l'échantillon.

La longueur d'onde de la *Sonde* peut être modifiée à l'aide de l'OPA (voir ses spécifications à la section 3.1.5).

Les deux faisceaux sont focalisés à l'intérieur de l'échantillon d'eau à l'aide des lentilles L_{S1} et L_P . La trajectoire de la *Pompe* coupe celle de la *Sonde* au foyer de cette dernière. Ainsi, la résolution spatiale de la mesure est donnée par la dimension de la section transversale du foyer de la *Sonde*. La position relative des trajectoires des deux impulsions *Pompe* et *Sonde* peut être contrôlée à l'aide de la lentille L_P .

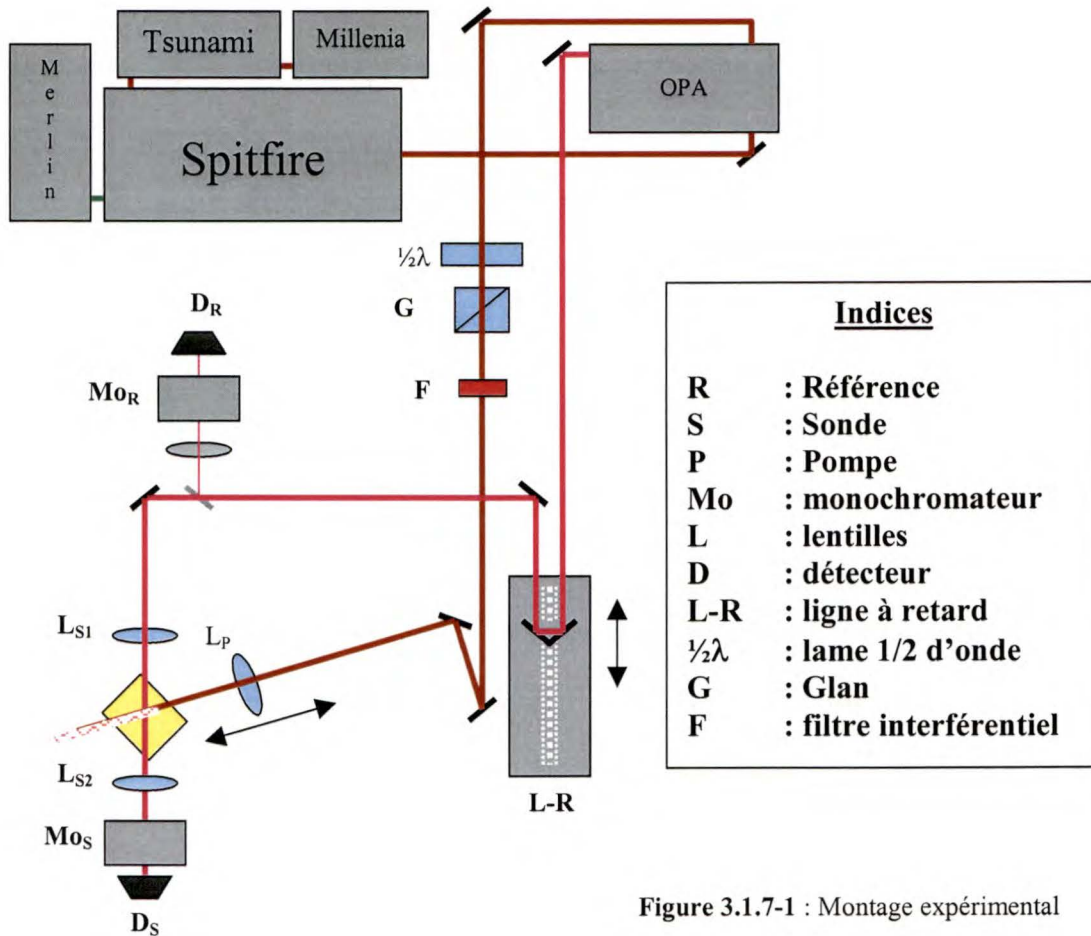


Figure 3.1.7-1 : Montage expérimental

Comment la *Sonde* code-t-elle les modifications induites par la *Pompe* ? Dans notre cas, l'intensité de l'impulsion *Sonde* est porteuse d'informations sur la densité des électrons solvatés engendrés localement. Si cette espèce se trouve sur le trajet de

l'impulsion *Sonde*, elle va absorber une certaine quantité de lumière, vu que la longueur d'onde a été choisie en fonction de son spectre d'absorption. En comparant l'intensité de la *Sonde* mesurée après l'ionisation par la *Pompe* et son intensité mesurée en absence de la *Pompe*, nous pouvons tirer des conclusions sur la concentration de l'espèce absorbante. Nous supposons que l'absorption se produit seulement à l'intérieur de la zone affectée par la pompe. L'intensité de la *Sonde* à la sortie de la zone affectée est donnée par:

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l}$$

I_0 est l'intensité initiale, ϵ est le coefficient d'extinction molaire, c est la concentration de l'espèce absorbante et l est la longueur sur laquelle elle est présente sur le trajet de la *Sonde*. En absence de la *Pompe* nous avons $c = 0$ car la population d'électrons solvatés n'est pas présente. Dans ce cas nous avons $I = I_0$, l'intensité de la lumière de la *Sonde* à la sortie de l'échantillon est la même qu'à l'entrée. L'équation précédente peut aussi s'écrire sous la forme suivante:

$$\text{Log}(I/I_0) = -\epsilon c l$$

Tenant compte que ce que nous venons de dire au paragraphe précédent nous avons :

$$\text{Log}(I_s \text{ avec pompe} / I_s \text{ sans pompe}) = -\epsilon c l \quad 3.1.7-1$$

où l'indice s de I_s signifie *Sonde*.

Ce que nous appelons absorbance, D.O., est donc relié aux propriétés de la cible selon la loi de Beer-Lambert.

$$\mathbf{D.O. = \text{Log} (I_S \text{ avec pompe} / I_S \text{ sans pompe}) = - \epsilon c l} \quad 3.1.7-2$$

Pour s'affranchir des fluctuations en intensité de la source laser, nous utilisons, à la place de l'équation 3.1.7-1, une équation équivalente:

$$\mathbf{D.O. = \text{Log} \{ (I_S \text{ avec pompe} / I_R \text{ avec pompe}) / (I_S \text{ sans pompe} / I_R \text{ sans pompe}) \}} \quad 3.1.7-3$$

Dans ce cas, pour chaque mesure avec et sans *Pompe*, nous enregistrons l'intensité de deux impulsions: *Sonde* et *Référence*. L'impulsion *Référence* est un clone de la *Sonde*, ayant seulement 4% de son intensité. Elle est prélevée sur cette dernière à l'aide d'une lame de verre, placée devant l'échantillon d'eau. De cette façon, si l'intensité de la source laser change entre les mesures avec et sans *Pompe*, cela ne va pas influencer notre lecture du D.O., car ces fluctuations s'annulent dans le rapport :

$$\mathbf{I_S \text{ avec/sans pompe} / I_R \text{ avec/sans pompe}}$$

Trois types de mesures peuvent être effectués à l'aide de ce montage, sans qu'il soit nécessaire d'apporter des modifications majeures. Il s'agit de la *cinétique*, du *spectre* et du balayage spatial ou «*scan*».

Une *cinétique* est une mesure de l'évolution dans le temps de la concentration d'une espèce induite par la *Pompe*. La longueur d'onde de la *Sonde* reste fixe pendant la mesure, et elle est choisie en fonction du spectre d'absorption de l'espèce en question. On varie, à l'aide de la *ligne à retard*, le délai entre les deux impulsions *Pompe* et *Sonde*. Ainsi, chaque point est une mesure de l'absorption à un délai précis après la perturbation.

Un *spectre* est une mesure du spectre d'absorption d'une espèce induite par la *Pompe*. On se place à un délai fixe (intervalle de temps entre le passage de la *Pompe* et la mesure) qui sera choisi en fonction du temps de formation et de la durée de vie de l'espèce en question, et on mesure l'absorption en variant la longueur d'onde de la *Sonde*. Ce type de mesure nous permet d'identifier l'espèce absorbante.

Pour mesurer le spectre d'absorption de l'électron solvaté nous avons utilisé un continuum généré dans une cellule d'eau comme *Sonde*. L'utilisation de l'*OPA* s'est avérée impraticable, car le changement de la longueur d'onde sur une très grande plage affecte de manière importante la direction des faisceaux. Des filtres ont été utilisés pour sélectionner des portions du spectre du continuum. Pour générer le continuum, nous avons utilisé une cellule d'eau de 5cm de longueur, ayant des fenêtres en silice fondue. Le faisceau laser utilisé pour la production du continuum a été prélevé sur la *Pompe*. Les filtres ont été placés tout juste devant la séparation entre la *Sonde* et la *Référence*.

Un *scan* est un portrait de la distribution spatiale de la concentration de l'espèce mesurée. Dans ce cas, la longueur d'onde et le délai restent fixes et sont choisis en

fonction du spectre d'absorption de l'espèce, du temps de sa formation après le passage de la *Pompe* et de sa durée de vie. On mesure l'absorption en différents points de l'espace, en faisant varier la position relative des trajectoires des deux impulsions laser *Pompe* et *Sonde*. Cependant, nous ne pouvons pas changer la direction du faisceau *Sonde*. L'intensité de ce faisceau est mesurée à la sortie d'un monochromateur : une petite modification de son orientation pourrait fausser nos données. Le faisceau *Sonde* ne doit pas être touché pendant toute l'expérience. Ce que nous pouvons faire, par contre, c'est d'agir sur le faisceau *Pompe*. Nous pouvons contrôler sa direction à l'aide de la lentille qui le focalise dans l'échantillon. Si nous déplaçons cette lentille verticalement, le point focal se déplace aussi verticalement. Étant donné que le volume de rencontre des deux faisceaux mesure à peine quelques dizaines de microns de chaque côté, un très léger déplacement de la lentille suffit pour que les deux faisceaux ne se recouvrent plus. Ce déplacement amène peu de distorsions ou d'aberrations optiques, car il est trop petit par rapport aux dimensions de la lentille et celle du faisceau. Le mouvement dans l'axe vertical nous permet d'obtenir ce que nous appelons un «*scan vertical*». La résolution spatiale est donnée par la grandeur de la section transversale de la *Sonde* dans le volume de rencontre (le *waist*). Nous avons estimé, à l'aide d'un trou calibré, que le *waist* de la *Sonde* se situe entre 50 et 30 μ m.

En déplaçant cette même lentille le long de la direction du faisceau *Pompe* nous déplaçons de cette façon l'endroit où le filament commence à l'intérieur de l'échantillon. Le résultat est comme si nous déplaçons le faisceau *Sonde* le long de la direction du faisceau *Pompe*. Nous appelons cela un «*scan horizontal*».

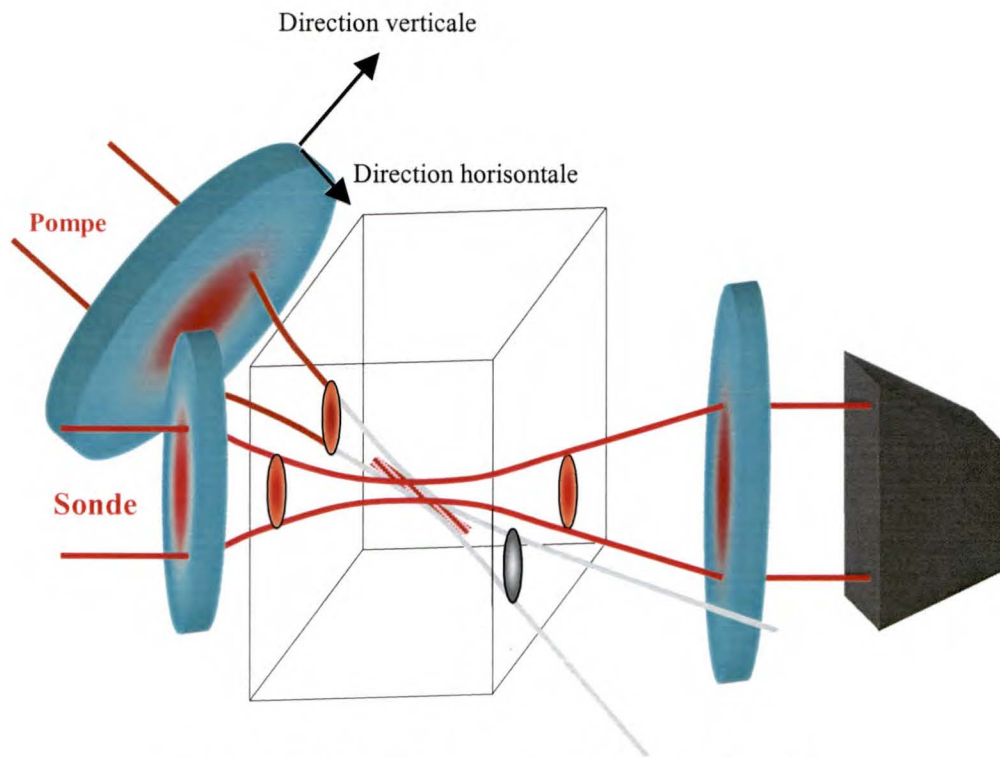


Figure 3.1.7-2 : Recouvrement des faisceaux, Sonde et Pompe

Pour les trois types de mesures présentés ci-dessus, nous pouvons moyenner plusieurs mesures faites sur des impulsions consécutives afin de réduire le niveau de bruit. Notre système d'acquisition et de traitement de données peut suivre sans problème la fréquence du laser à 1kHz. De plus, pour éliminer les fluctuations laser, nous pouvons aussi faire une sélection des données mesurées. Par exemple, nous pouvons garder pour les calculs et l'affichage des résultats seulement les mesures pour lesquelles l'intensité des impulsions laser s'inscrit entre deux valeurs choisies par l'expérimentateur. Une mesure faite avec une fenêtre de sélection très étroite simule ainsi une source laser très stable. La sélection est pratiquée seulement dans le cas des scans et des cinétiques et se fait sur la *Référence*.

La source des impulsions, c'est un système laser fs de Spectra-Physics dont les composantes sont décrites dans les sections précédentes. Ce système produit 1000 impulsions par seconde. Le signal à la sortie du *Spitfire* est introduit à l'intérieur de l'*OPA*. La pompe résiduelle à 790nm est récupérée pour être utilisée comme *Pompe* sur le montage. L'*OPA* est configuré pour nous donner la seconde harmonique du signal qui peut avoir des longueurs d'ondes allant de 600 à 800 nm. Pour les expériences visant à déterminer la distribution spatiale des électrons solvatés nous fixons l'*OPA* à 720 nm. Immédiatement à la sortie de l'*OPA* nous avons placé une lame $\frac{1}{2}$ onde et un Glan pour contrôler l'intensité de la *Pompe*. La *Pompe* contient de la lumière bleue qui est générée à l'intérieur de l'*OPA*. Pour l'éliminer, nous avons utilisé un filtre interférentiel.

Un pendule est placée sur le trajet de la *Pompe* après le filtre interférentiel. Il a pour rôle de bloquer ou de laisser passer le faisceau *Pompe* afin de comparer les mesures faites sur le faisceau *Sonde* avec et sans *Pompe*.

La *Pompe* et la *Sonde* sont focalisés à l'intérieur de l'échantillon à l'aide des lentilles en BK7 demi-convexes de longueur focale 60 et 35 mm respectivement. Leurs trajets se coupent sous un angle de 60° . La *Sonde* passe à travers un trou circulaire d'environ 2mm placé devant le miroir.

L'expérience se fait dans une cellule de 5 mm ayant des parois de silice fondue de 1mm d'épaisseur. Nous utilisons de l'eau déionisée fabriquée sur place (produite par un

système MilliQ de 18 Meg Ω -cm). L'eau circule à l'intérieur de la cellule pour éviter les effets thermiques.

Des monochromateurs et des détecteurs semblables sont utilisés pour l'analyse du signal de la *Sonde* et celui de la *Référence*. Les détecteurs sont des photodiodes de silicium. Le courant électrique produit par les détecteurs est amplifié et récolté par un intégrateur à porte de type boxcar (Boxcar250 de Stanford Instrument), qui est capable de mesurer des impulsions électriques d'une durée minimale de 2 ns. Les mesures du voltage, qui sont proportionnelles à l'intensité des faisceaux laser mesurés, sont par la suite acheminées à l'ordinateur à travers une carte d'acquisition E6052 de National Instruments. Cette carte digitalise le voltage reçu du Boxcar et peut facilement répondre à la fréquence du système laser de 1000 pulses/seconde. Chaque impulsion est analysée.

3.1.8. Tableaux

Tableau 1 : Spécifications du Millenia

Puissance	>5W
Longueur d'onde	532 nm
Mode Spatial	TEM ₀₀
Diamètre du faisceau	2.3 mm \pm 10%
Divergence du faisceau	< 0.5 mrad
Polarisation	> 100 :1, vertical
Stabilité de la puissance	\pm 1%
Stabilité de la direction de propagation	< 5 μ rad/°C

Bruit	< 0.04 % rms
«Boresight Tolerance»	
Champ proche	± 0.25 mm
Champ éloigné	< 3 mrad

Tableau 2: Spécifications du Tsunami

	710 nm	791 nm		850 nm	900 nm	1053nm
	Bleu (B)	Standard (S)		Mid (M)	Long (L)	X-Long (X)
Puissance moyenne						
Avec < 12W TEM ₀₀ pompe	400mW	1.1W	1.5W	1.1W	600mW	250 mW
Avec < 10W TEM ₀₀ pompe	375mW	1.0W	0.8W	1.0W	500mW	N/A
Avec 6 W TEM ₀₀ pompe	300mW	500mW	500mW	500mW	300mW	N/A
<<Peak Power>>						
Avec < 12 W TEM ₀₀ pompe	>37kW	>165kW	>140kW	>165kW	>55kW	>25kW
Avec < 10 W TEM ₀₀ pompe	>35kW	>150kW	>95kW	>150kW	>47kW	N/A
Avec 6 W TEM ₀₀ pompe	>28kW	>75kW	>50 kW	>75kW	>28kW	N/A
Durée de l'impulsion	<130fs	<80fs	<130fs	<80fs	<130fs	<130fs
Tuning Range (nm)						
Avec < 12 W TEM ₀₀ pompe	690-790	720-850		780-900	840-1000	970-1080
Avec < 10 W TEM ₀₀ pompe	690-790	720-850		780-900	840-1000	N/A
Avec 6 W TEM ₀₀ pompe	690-790	735-840		800-900	850-990	N/A
Taux de Répétition	82 MHz					
Stabilité	<5%					

Bruit	<2%
Mode Spatial	TEM ₀₀
Diamètre Faisceau	<2 mm
Divergence faisceau	<0.6 mrad
Polarisation	>500 :1, vertical

Tableau 3: Spécifications du Merlin

	1 kHz	3 kHz	5 kHz
Énergie par pulse (mJ)	10.0	4.0	3.0
Longueur d'onde	527 nm		
Diamètre du faisceau	6 mm		
Stabilité en énergie	< 2%	< 3%	< 3%
Profil du faisceau	multi-mod, intensité uniforme		
Polarisation	linéaire, horizontales		

Tableau 4: Spécifications pour le faisceau d'entrée (Tsunami)

Puissance	> 400 mW
Longueur d'onde	750-950 nm
Stabilité	< 10% rms
Durée de l'impulsion	200 fs ou 2 ps
Diamètre du faisceau	2-3 mm
Polarisation	linéaire, verticale

Tableau 5: Spécifications pour le faisceau de sortie du Spitfire

Durée de l'impulsion	< 130 fs ou < 2ps
Élargissement temporel de l'impulsion	< 150% de l'entrée
Énergie (à 1 kHz)	> 1 mJ après la compression
Énergie (à 3 kHz)	> 0.5 mJ après la compression
Énergie (à 5 kHz)	> 0.3 mJ après la compression
Diamètre du faisceau	4 mm
Stabilité en énergie	< 3% P/P (< 2% à 1 kHz)
Polarisation	linéaire, horizontale

Tableau 6: Spécifications de l'OPA (en régime fs)

	Entrée	Sortie	
		Sortie Signal ($\lambda_s = 1.30 \mu\text{m}$)	Sortie Idler ($\lambda_i = 2.08 \mu\text{m}$)
Énergie de l'impulsion	1.0 mJ	75 μJ	35 μJ
	0.5 mJ	35 μJ	20 μJ
	0.3 mJ	18 μJ	10 μJ
Durée de l'impulsion	< 130 fs	< 130 fs	< 130 fs
Accordabilité spectrale	800 nm \pm 5 nm	1.10-1.60 μm	1.60-3.00 μm
Taux de répétition	1-5 kHz	1kHz/5kHz	
Stabilité en énergie	< 3%	< 3%	
Polarisation	horizontal	linéaire, vertical	

Tableau 7: Spécifications de l'OPA (en régime fs)

Option	Plage de Longueur d'onde	Énergie de l'impulsion	Durée de l'impulsion	Stabilité en énergie
ω_i	de 1.6 μm à 3.0 μm	35 μJ à 2.0 μm	< 130 fs	< 3%
ω_s	de 1.1 μm à 1.6 μm	75 μJ à 1.3 μm	< 130 fs	< 3%
HGI/HGII $2\omega_i$	de 800 nm à 1.2 μm	10 μJ à 900 nm	< 130 fs	< 5%
HGI/HGII $2\omega_s$	de 580 nm à 800 nm	15 μJ à 650 nm	< 130 fs	< 5%
HGI/HGII $4\omega_i$	de 400 nm à 600 nm	3 μJ à 450 nm	< 200 fs	< 7.5%
HGII $4\omega_s$	de 300 nm à 400 nm	3 μJ à 330 nm	-	< 7.5%
SFM $\omega_p + \omega_s$	de 480 nm à 533 nm	30 μJ à 500 nm	< 130 fs	< 5%
SFM $\omega_p + \omega_i$	de 533 nm à 600 nm	20 μJ à 560 nm	< 130 fs	< 5%
DFM $\omega_s - \omega_i$	de 3.0 μm à 10 μm	3 μJ à 4.0 μm	-	< 5%

4. Résultats expérimentaux et discussion

Nous rappelons que le but de cette étude est de caractériser la photolyse induite par des impulsions laser fs de haute puissance dans le régime d'autofocalisation. Afin de nous ramener à la radiobiologie, nous nous sommes proposés aussi de faire une comparaison entre la photolyse, dans le contexte mentionné ci-dessus, et la radiolyse. Au cours de ce chapitre, nous allons nous concentrer sur la description de la photolyse à la lumière de nos données expérimentales.

Comme nous l'avons mentionné dans les pages précédentes, l'électron solvaté constitue l'élément empirique sur lequel se base toute notre recherche. Nous devons donc être capables de détecter cette espèce et de décrire sa distribution dans l'espace. C'est ce que nous allons essayer de montrer à la section 4.1. Par la suite, au moment où nous serons assurés de notre démarche expérimentale et de ses capacités à nous fournir de l'information sur la distribution spatiale des électrons solvatés, nous pourrons passer à l'interprétation de nos résultats dans le contexte de l'optique non linéaire. Plus précisément, nous allons vérifier si la distribution spatiale des électrons solvatés, que nous avons mesurée de manière directe et en temps réel, correspond aux prédictions issues des travaux portant sur l'autofocalisation. C'est à la section 4.2 que nous allons tenter de démontrer que cela est effectivement le cas. Cette étape importante va nous permettre de rendre légitime l'utilisation de la théorie sur l'autofocalisation afin de prédire et de manipuler la distribution spatiale de la photoionisation. De plus, nous pouvons faire appel aux données des mesures de type optique, qui complètent

l'information apportée par les mesures de type spectroscopique, pour mieux décrire la photolyse. À ce moment précis nous serons prêts pour une comparaison entre la photolyse et la radiolyse qui sera tenté au chapitre 5.

4.1. Identification expérimentale de l'électron solvaté

Dans cette étude, nous allons nous baser sur des mesures directes de la population des électrons solvatés, engendrés sur la trajectoire des impulsions laser de haute puissance, pour construire le portrait de la photolyse. Mais, avant tout, nous devons nous assurer que ce que nous mesurons ce sont bel et bien des électrons solvatés. Or, il n'est pas toujours facile d'attribuer une entité physique à un signal que l'on détecte. Dans notre cas, le signal est une absorption à 720nm, mesurée à quelques dizaines de ps après le passage d'une impulsion laser intense. Cette dernière ayant une longueur d'onde de 790nm (impulsion *Pompe*). Selon nous, cette absorption est due à une population d'électrons solvatés engendrés sur le passage de l'impulsion *Pompe*. Afin de dissiper le doute de l'origine du signal d'absorption, nous devons être capables de mesurer adéquatement le spectre d'absorption de l'électron solvaté. Ce dernier constitue l'identité de l'espèce mesurée.

À la figure 4.1-1, nous présentons, avec différentes couleurs, quelques mesures d'absorption à différentes longueurs d'ondes. Malheureusement, ces mesures ne remplissent pas tous les critères pour identifier l'espèce cherchée. Leurs défauts sont liés aux procédures qui ont été suivies. Sur la même figure, la courbe continue représente le

spectre de l'électron solvaté qui a été mesuré par G. R. Freeman pour la radiolyse de l'eau. Les points noirs représentent le spectre de l'électron solvaté mesuré par C. Pépin et *al.* pour la photolyse de l'eau à l'aide des impulsions laser de 620nm²².

La forme d'un spectre d'absorption est très importante pour l'identification d'une espèce. Or, nos données présentées sur la figure 4.1-1 ne nous renseignent pas sur la forme du spectre de l'entité absorbante, mais seulement sur sa largeur. Ces données ont été recueillies en utilisant une source de lumière femtoseconde d'une largeur spectrale suffisante pour couvrir le spectre de l'électron solvaté (voir figure 4.1-2). Il s'agit du continuum généré par un faisceau à 790nm que nous avons prélevé sur la *Pompe* dans une cellule de 5mm de longueur contenant le même type d'eau que notre échantillon. Sept filtres ont été utilisés pour sélectionner une partie du spectre du continuum (voir légende du graphique 4.1-1).

Dans le cas idéal, la mesure aurait dû être faite à l'aide d'une série de filtres passe-bande d'une largeur autour de 30nm^e. Chaque filtre serait utilisé pour produire un seul point sur le spectre de l'électron solvaté. Pour chaque filtre, la mesure serait faite à la longueur d'onde centrale de sa bande passante. Tous ces filtres devraient avoir des épaisseurs égales et devraient être faits du même matériau. De surcroît, le changement des filtres sur le montage expérimental ne devrait pas affecter de manière importante le recouvrement des deux faisceaux, *Sonde* et *Pompe*, à l'intérieur de l'échantillon d'eau.

^e si la largeur est plus petite que la largeur du spectre de l'impulsion *Pompe*, la durée de la *Sonde* peut être allongée

Pourquoi utiliser un filtre passe-bande pour chaque point ? En voici la raison.

Tout d'abord, la population d'électrons solvatés est finie et le spectre d'absorption de

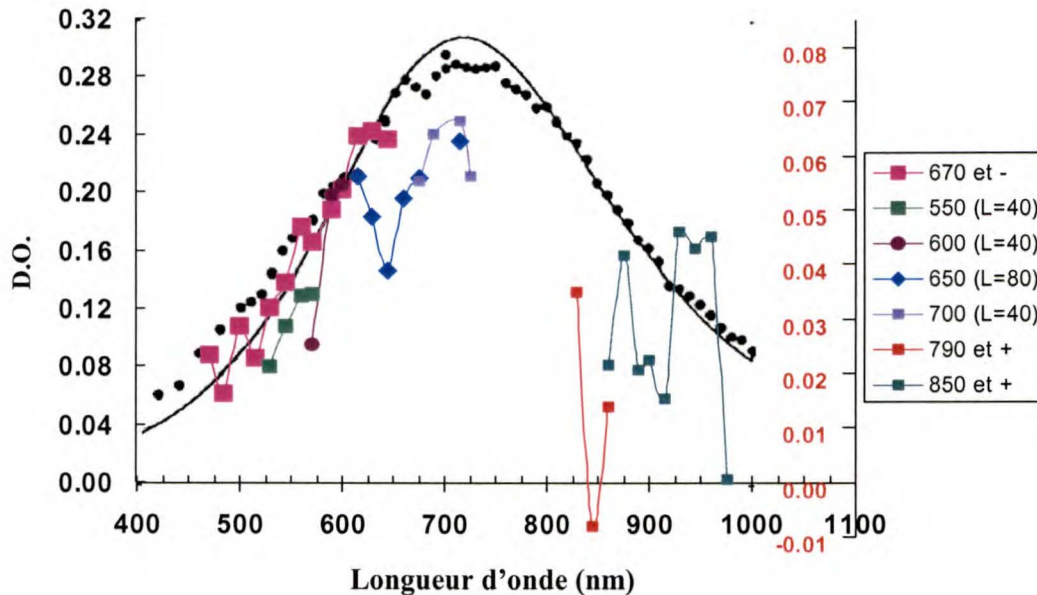


Figure 4.1-1: Absorption induite par la Pompe à différentes longueurs d'ondes. Les points de couleur sont les résultats de nos mesures. La courbe continue est le spectre de l'électron solvaté mesuré par G. R. Freeman dans le cas de la radiolyse de l'eau. Les points noirs représentent le même spectre, mesuré dans le cas de la photolyse à 620nm par C. Pépin et al. La Pompe est à 790nm, a autour de 100fs et possède une puissance >20mW. La Sonde provient d'un continuum généré dans l'eau à l'aide d'un faisceau prélevé sur la Pompe (voir figure 4.1-2). Le délai est de 50ps pour tous les points présentés. Les longueurs focales des lentilles convergentes sont 6cm et 8cm pour la Pompe et pour la Sonde respectivement. L'angle entre ces deux faisceaux est d'environ 30°. Sept filtres de différents types ont été utilisés comme l'indique la légende. Le premier filtre est de type passe-bas et coupe à 670nm, le deuxième est de type passe-bande et laisse passer la lumière de 510nm à 590nm et le dernier est de type passe-haut et coupe à 850nm. Le nombre de points moyennés ainsi que la largeur de la fenêtre de sélection ont été variés d'un point à un autre. L'échelle de droite est pour les points de couleur.

cette espèce est très large et très homogène. Si nous sondons avec une impulsion laser ayant une très grande largeur spectrale, toutes les longueurs d'ondes présentes dans la zone de recouvrement qui s'inscrivent dans le spectre de l'espèce sondée vont participer à la dépopulation. De cette façon, même si l'enregistrement de l'absorption se fait à une

longueur d'onde très précise, la densité optique a tendance à être plus petite qu'en réalité car une partie des électrons solvatés vont absorber d'autres longueurs d'ondes devenant ainsi invisibles. La lecture dépend donc de la valeur de la longueur d'onde à laquelle est faite la mesure et du spectre de l'impulsion *Sonde*^f.

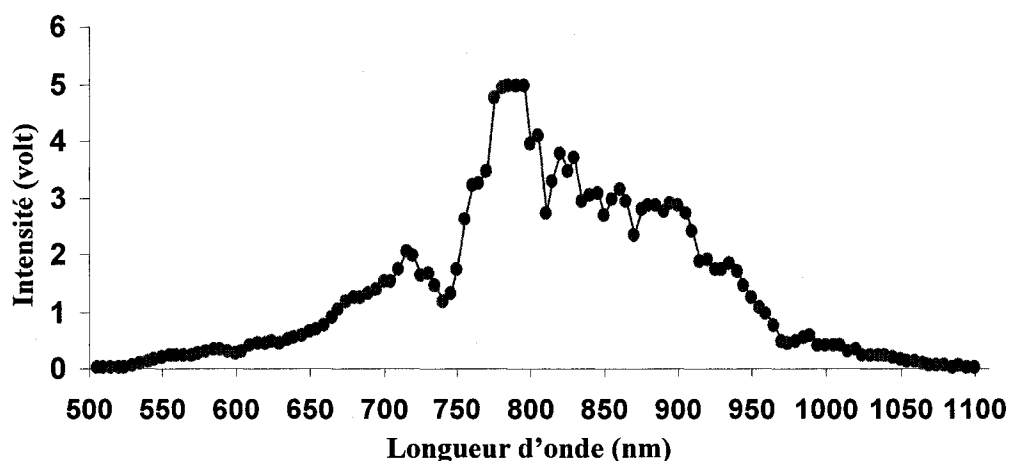


Figure 4.1-2: Spectre du continuum. Ce continuum a été généré dans une cellule d'eau de 5mm de longueur, avec des fenêtres en quartz. Le faisceau excitateur a été prélevé sur la Pompe en proportion de 24% ($P \approx 0.1\text{mW}$). Une lentille avec un foyer de 5mm a été utilisée pour converger ce faisceau à l'intérieur de la cellule d'eau et une autre avec un foyer de 12cm a été utilisée pour collecter la lumière à la sortie. Avant d'être détectée, la lumière du continuum est passée à travers notre échantillon d'eau. Une densité optique a été placée devant le monochromateur pour les points de 780nm à 800nm pour diminuer l'intensité, qui était devenue trop grande pour nos détecteurs. 15000 impulsions ont été moyennées pour chaque point.

La figure 4.1-1 nous montre que l'impulsion *Pompe* engendre 50ps après son passage, une absorption entre 470nm et 960nm. Pour le moment, nous ne pouvons identifier l'espèce absorbante ni dire s'il s'agit d'une ou de plusieurs espèces absorbantes. Ce qui constitue quand même un bon signe, c'est que pour les points mesurés avec les filtres 670nm et – et 550 ($L=40$) l'accord avec le véritable spectre de l'électron solvaté est assez bon. Nous devons aussi mentionner que les conditions de recouvrement des

^f la largeur et le forme du spectre de la *Sonde* sont importantes ici.

faisceaux *Sonde* et *Pompe* ne sont pas garanties à être les mêmes pour chaque filtre que nous avons utilisé.

À la figure 4.1-3, nous présentons quatre points que nous avons pris avec des filtres passe-bande (voir la légende de ce graphique). Les longueurs d'onde sondées se retrouvent vers le centre de la bande passante de chacun de ces filtres. Ces points sont aussi présents sur la figure 4.1-1. Nous les avons placés sur un graphique séparé pour reconstruire une partie du spectre respectant la condition évoquée précédemment. Malheureusement, nous avons remarqué que le changement des filtres affectait les conditions de recouvrement des faisceaux *Sonde* et *Pompe*, à l'intérieur de l'échantillon d'eau. Pour cette raison, avant chaque mesure, une optimisation de l'absorption a été faite à l'œil à l'aide d'un oscilloscope. Cependant, cela n'est pas suffisant pour garantir les mêmes conditions de recouvrement pour ces quatre mesures. Sur nos quatre points, les barres d'erreur ont été ramenées à l'échelle de gauche. Généralement, nos données semblent suivre la forme du spectre authentique quoique ce dernier ne passe pas à l'intérieur des intervalles d'erreurs.

Les mesures de spectre ne sont pas suffisantes pour identifier l'espèce absorbante. Tout ce que nous pouvons dire pour le moment est que la *Pompe* induit une absorption sur une très large bande spectrale qui semble s'inscrire dans le spectre de l'électron solvaté. Sur une partie du spectre mesuré, les points expérimentaux semblent bien suivre la forme du spectre authentique. Plus d'informations seront apportées par des cinétiques construites à différentes longueurs d'ondes.

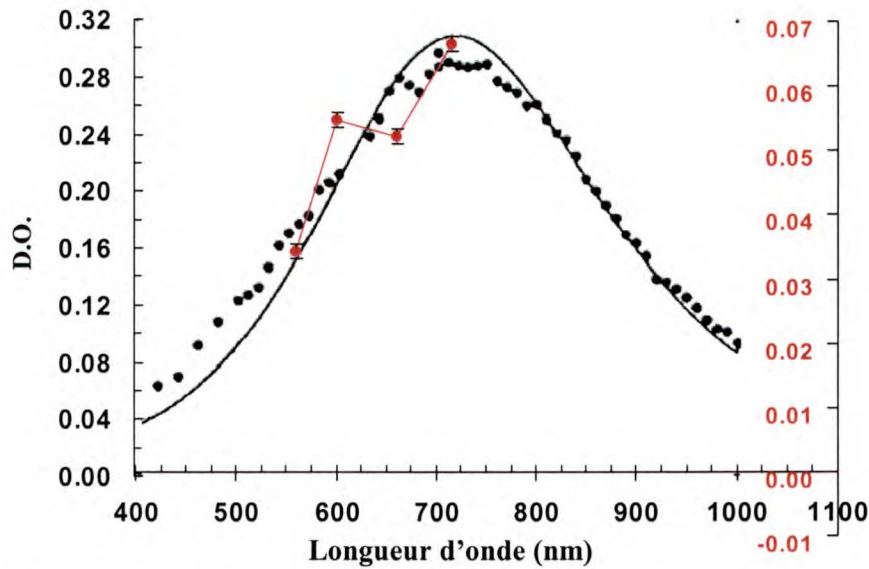


Figure 4.1-3: Absorption induite par la Pompe à différentes longueurs d'ondes. Ce graphique est semblable à celui de la figure 4.1-1. Les points de couleur rouge ont été prélevés sur ce dernier. Il s'agit de quatre points pris avec quatre filtres passe bande (voir la légende et l'explication de la figure 4.1-1. Trios mesures ont été effectuées pour chaque longueur d'onde à 1ps d'intervalle. L'erreur sur la mesure a été estimée à partir de la différence entre ces trois mesures. L'échelle de droite est pour les points en rouge.

Une cinétique nous montre l'évolution dans le temps d'une certaine caractéristique de l'objet mesuré. Cette mesure nous intéresse car nous pourrions l'utiliser pour suivre dans le temps la concentration des électrons solvatés. La figure 4.1-4 nous présente une cinétique effectuée à 720nm. Sur l'abscisse, nous avons le délai entre la *Pompe* et la *Sonde* en ps et sur l'ordonnée, la densité optique (D.O.). Nous voyons qu'avant le temps zéro la densité optique à une valeur nulle, ce qui est tout à fait normal, car la *Sonde* passe à travers l'échantillon d'eau avant l'impulsion *Pompe*. Le grand pic au temps zéro est dû à des effets optiques non linéaires d'ordre 2 qui se manifestent seulement si les impulsions *Pompe* et *Sonde* se retrouvent dans la zone d'intersection en même temps. Pour les délais positifs, nous remarquons une rapide croissance de la densité optique qui témoigne de la formation d'une espèce absorbante. La concentration

de cette espèce, engendrée évidemment par la *Pompe*, atteint un maximum et, par la suite, elle amorce une lente descente qui continue jusqu'à des délais de l'ordre de la ns.

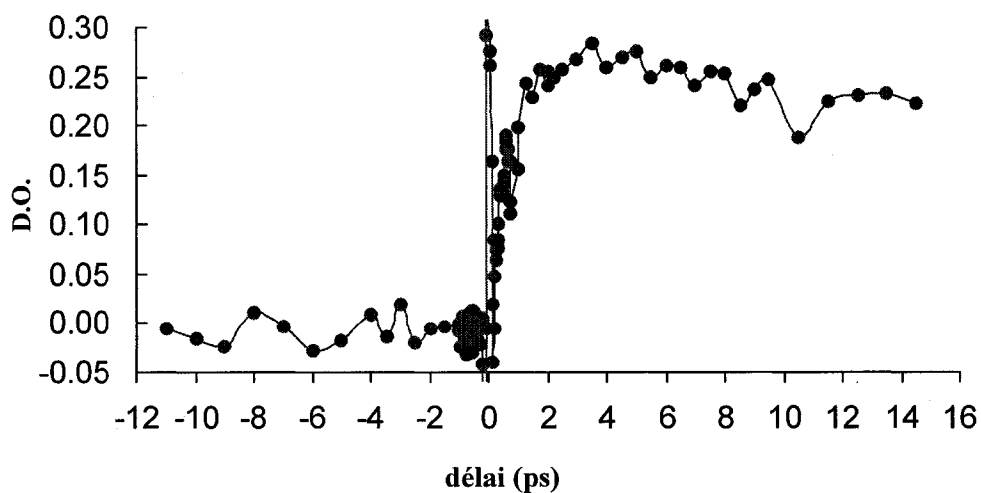


Figure 4.1-4: Cinétique à 720nm. La puissance de la Pompe et celle de la Sonde sont de 30-50mW et 4-6mW respectivement. La longueur d'onde de la Pompe est de 790nm et celle de la Sonde est de 720nm. Le recouvrement spatial pour les deux faisceaux a été fait à l'œil à l'aide d'un oscilloscope. La valeur de l'angle entre les deux faisceaux se trouve entre 30°-40°. Les foyers des lentilles sont 6cm et 8cm pour la Pompe et la Sonde respectivement. La Sonde est produite par l'OPA, la Pompe étant la pompe résiduelle. Un filtre passe-haut qui coupe à 700nm a été utilisé pour éliminer une composante de couleur bleue dans la Pompe. La fenêtre de sélection est de 0.4-1.3 (volt).

Une espèce absorbante peut être identifiée à partir de son spectre, mais aussi à partir de sa dynamique. Le comportement global de la cinétique présentée à la figure 4.1-4 est typique de l'électron solvaté généré dans des conditions semblables. Si l'espèce qui se manifeste par son absorption sur ce graphique est véritablement l'électron solvaté, la diminution de sa concentration locale à des grands délais serait due à sa capture par les ions parents ou à sa réaction avec d'autres produits.

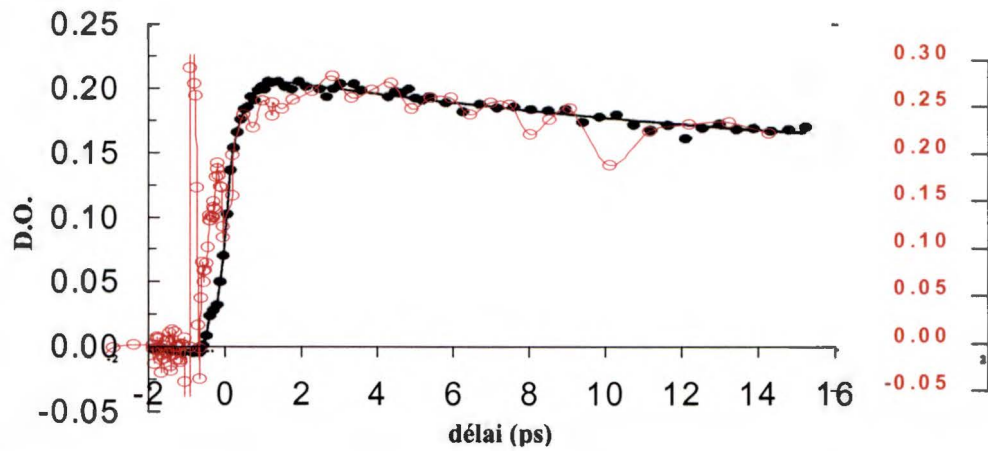


Figure 4.1-5: Cinétique à 720nm. Il s'agit des mêmes données qui apparaissent sur la figure 4.1-4, que nous avons superposé à une cinétique effectuée par C. Pépin et al. à 720nm, au moyen d'une Pompe à 620nm.

La figure 4.1-6 nous montre neuf cinétiques qui ont été effectués à différentes longueurs d'ondes.

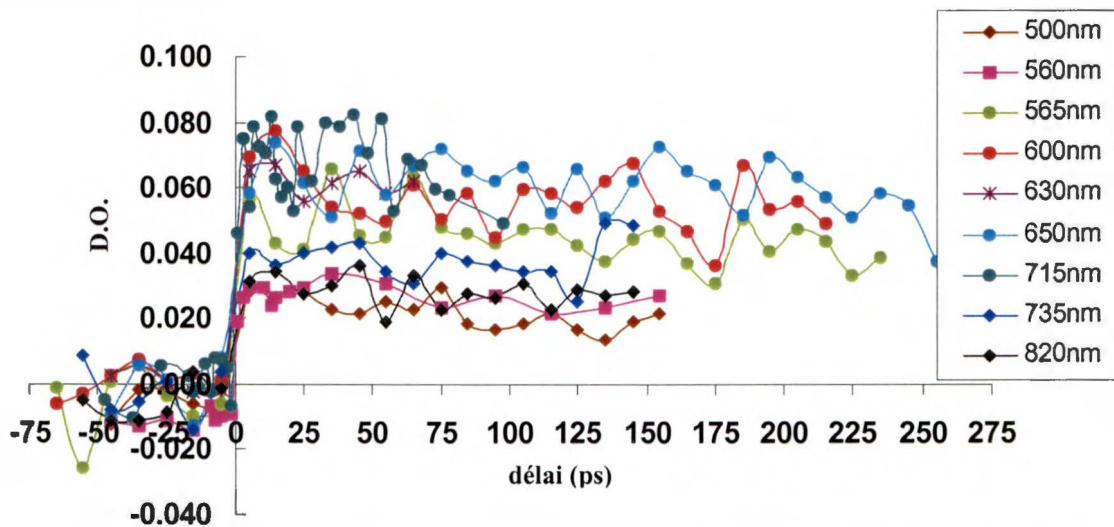


Figure 4.1-6: Cinétiques à différentes longueurs d'ondes (voir légende). Ces cinétiques ont été faites des journées différentes. La longueur d'onde de la Pompe est de 790nm. Pour plus de détails sur chacune d'elle se référer au tableau suivant.

Tableau 4.1-1 : Spécification pour les cinétiques de la figure 4.1-6

Longueur d'onde	Source Pompe ^a	Source Sonde ^b	Puissance Pompe	Fenêtre sélection (volt)	Mesures moyennées
500nm	Spitfire	Continuum avec filtre 670 et -	>20mW	0.25-0.40	10 000
560nm	Spitfire	Continuum avec filtre 550 (L=40)	>20mW	0.35-0.55	20 000
565nm	OPA	OPA	>20mW	0.05-0.15	30 000
600nm	OPA	OPA	>20mW	0.2-2.0	20 000
630nm	Spitfire	Continuum avec filtre 670 et -	>20mW	1.00-1.35	10 000
650nm	OPA	OPA	>20mW	0.3-2.0	40 000
715nm	Spitfire	Continuum avec filtre 715 (L=40)	>20mW	1.35-1.75	5 000
735nm	Spitfire	Continuum avec filtre 790 et +	>20mW	0.14-0.2	50 000
820nm	Spitfire	Continuum avec filtre 850 et +	>20mW	0.4-0.6	50 000

a seulement 74% de la lumière sortant du Spitfire est utilisée pour la Pompe, le reste est utilisée pour générer le continuum. Pour plus de détails sur le continuum voir la figure 4.1-2

b pour les filtres nous avons utilisé la même notation qu'à la figure 4.1-1

- l'angle entre la Pompe et la Sonde n'est pas la même dans le cas où la source de la Pompe est l'OPA ou le Spitfire. Dans les deux cas, l'angle a une valeur qui se situe entre 30° et 40°.

Toutes ces cinétiques dévoilent un temps d'apparition et de relaxation de l'espèce absorbante qui sont semblables pour toutes les longueurs d'ondes considérées. Cela suggère que le signal est causé par la même entité physique. De plus, comme l'illustre bien la figure 4.1-5, les valeurs de ces deux éléments sont caractéristiques de l'électron solvaté. Le temps d'apparition est de l'ordre de la ps et le temps de recombinaison de l'ordre de la ns. À des échelles de temps sub-ps, nous devrions nous attendre à des variations entre ces cinétiques à différentes longueurs d'ondes. Cela est dû à la dynamique de solvation. Pour ne pas compliquer inutilement notre analyse, nous n'allons pas considérer cet aspect.

Nos mesures nous indiquent que la *Pompe* induit de l'absorption à différentes longueurs d'ondes presque sur toute la plage du spectre de l'électron solvaté. La dynamique suggère qu'une même espèce soit la cause de l'absorption à toutes ces longueurs d'ondes. La comparaison entre une cinétique (à 720nm) de l'électron solvaté, obtenue avec une Pompe à 620nm et une cinétique (aussi à 720nm) effectuée par nous, en

pompant à 790nm, nous indique que l'espèce en question est l'électron solvaté. Le spectre présenté à la figure 4.1-3 corrobore cette conclusion malgré ses limitations. D'autres raisons plus indirectes pointent vers la même conclusion. Étant donné que des électrons solvatés ont été produits en grandes concentrations le long d'une impulsion laser fs à 620nm, dans des conditions expérimentales très semblables aux nôtres, nous ne voyons aucune limitation théorique pour l'ionisation à 790nm. Il reste que pour convaincre les plus sceptiques de l'implication de l'électron solvaté dans l'absorption que nous avons mesurée, le spectre de cette espèce doit être mesuré adéquatement.

4.2. *Distribution spatiale des électrons solvatés le long de la trajectoire de l'impulsion Pompe*

Mesurer directement la distribution spatiale des électrons solvatés, le long de la trajectoire d'une impulsion de haute intensité à 790nm, est une chose, mais être capable d'interpréter ces résultats en est une autre. Un cadre théorique nous permet de comprendre pourquoi la distribution d'électrons possède certaines caractéristiques. De plus, il nous permet de contrôler ces caractéristiques, de faire des prédictions et, éventuellement, de construire des applications. Nous nous sommes placés dans le régime de l'autofocalisation. Le modèle de propagation non linéaire, qui s'applique à ce régime, promet de nous renseigner sur la distribution spatiale des électrons solvatés. Par contre, cette distribution n'a jamais été mesurée directement dans ce contexte. Si nous arrivons à montrer que les prédictions de ce modèle sont justes, en les comparant avec nos résultats

spectroscopiques, nous allons pouvoir l'adopter pour la description de la photolyse. Résumons les éléments principaux issus de ce modèle.

En observant directement la lumière des impulsions laser, à différents endroits sur leur trajectoire à l'intérieur d'un échantillon d'eau, on peut mettre en évidence le phénomène d'autofocalisation. Les irrégularités d'intensité sur la section transversale d'une impulsion laser de haute puissance sont accentuées au cours de la propagation. Tous les pics qui dépassent I_{af} vont converger individuellement jusqu'à ce que l'intensité locale atteigne une valeur maximale. On peut délimiter une zone dans l'espace où l'intensité est très voisine à sa valeur maximale. Cette zone a été appelée filament de lumière. L'intensité maximale ainsi que le diamètre du filament de lumière sont des caractéristiques du milieu. La longueur du filament de lumière dépend de l'intensité de l'impulsion incidente. C'est comme si l'autofocalisation était arrêtée par un mécanisme quelconque. Pour le régime fs et à des longueurs d'onde dans le visible et le IR-proche, Chin et *al.* proposent l'ionisation comme mécanisme principal s'opposant à l'effet Kerr optique, ce dernier étant responsable de l'autofocalisation. Cependant, l'équipe de Chin ne mesure pas directement la présence des électrons sur la trajectoire des impulsions laser. Toutefois, ils prédisent la concentration de la charge nécessaire pour que l'équilibre entre les deux mécanismes mentionnés ci-dessus soit atteint. Par la suite, ils utilisent cette concentration pour reproduire, avec succès, le spectre du continuum généré pendant la propagation ou le seuil en intensité du Bd_0 . Pour cela, ils font appel à un formalisme qui permet de simuler la propagation des impulsions laser en régime d'autofocalisation et qui reproduit toutes les caractéristiques importantes observées expérimentalement de la

distribution spatiale de l'intensité. Ce modèle tient compte, bien évidemment, de l'ionisation. Si nous nous remettons aux travaux de l'équipe de Chin, nous devrions conclure que les zones de haute intensité, qui ont atteint le diamètre minimal, mises en évidence par les images de la section transversale de l'impulsion laser (voir figure 2.3.1.1-1), devraient laisser sur leur passage une trace d'ionisation. Cette trace devrait avoir le même diamètre que ce qu'on a appelé le filament de lumière. Une picoseconde après le passage de l'impulsion laser, tous ces électrons devraient se solvater. Le modèle de propagation nous donne ainsi le diamètre, la longueur et l'emplacement des filaments sur la trajectoire de l'impulsion laser. De plus, il prédit la concentration moyenne des électrons à l'intérieur des filaments. Voici quelques éléments importants qui vont nous être utiles dans les sections suivantes. Le rayon des différents filaments formés est très semblable (seulement 20% de variation) mais leurs longueurs diffèrent. La concentration des électrons serait assez lisse sur la section transversale d'un filament et presque constante sur sa longueur. Sa valeur moyenne serait la même d'un filament à un autre.

La figure 4.2.-1 présente un scan horizontal qui constitue une mesure de l'absorption des électrons solvatés le long de la trajectoire de l'impulsion *Pompe*. Les graphiques 4.2-2 et 4.2-3 présentent le spectre des faisceaux *Sonde* et *Pompe* respectivement. Sur l'ordonnée du scan horizontal (figure 4.2-1), nous avons la densité optique et sur l'abscisse la distance par rapport à la position zéro qui est choisie de manière arbitraire.

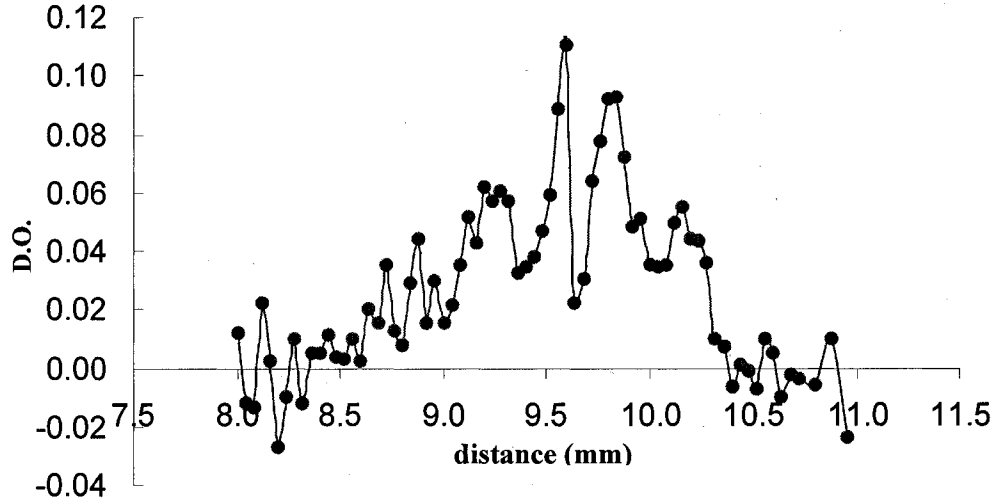


Figure 4.2-1: Scan horizontal à 720nm. La Sonde est produite par l'OPA. La résiduelle de l'OPA a été utilisée comme Pompe. Sa longueur d'onde est de 790nm et sa puissance est de >15mW. Nous avons fait passer ce faisceau dans un filtre passe-haut qui coupe à 700nm pour éliminer une composante de couleur bleue. 60 000 points ont été moyennés. L'angle d'intersection entre les deux faisceaux se situe entre 30° et 40°. Le délai est de 50ps. Les lentilles ont des foyers de 5cm et 8cm pour la Pompe et la Sonde respectivement.

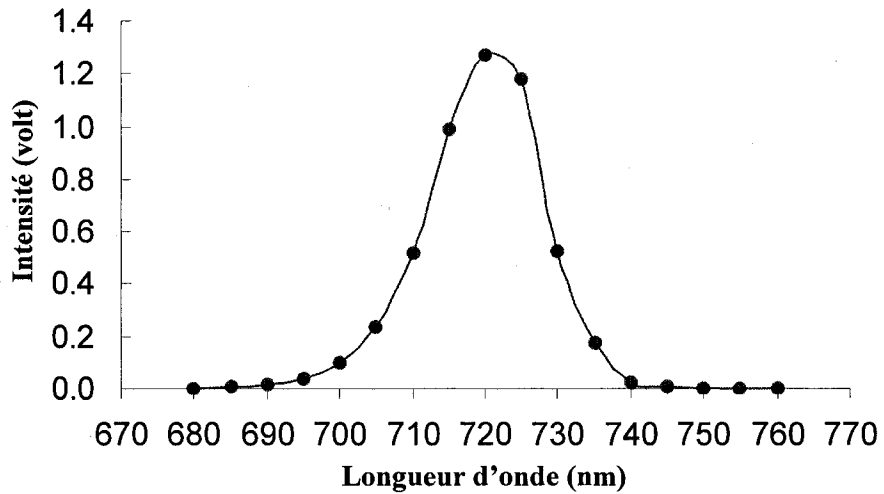


Figure 4.2-2: Spectre de la Sonde. Le faisceau Sonde est produit par l'OPA. 25 000 points ont été moyennés.

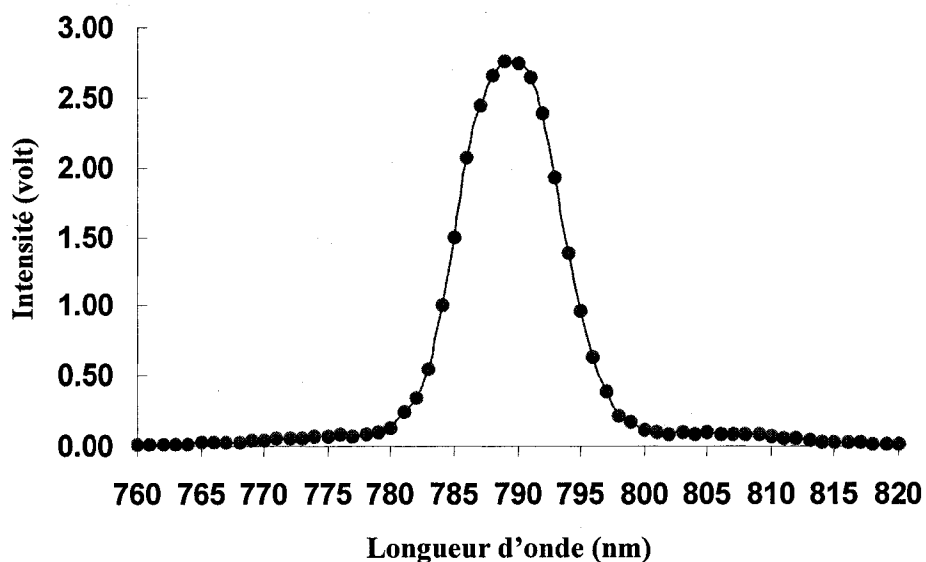


Figure 4.2-3: Spectre de la Pompe. La résiduelle de l'OPA est utilisée comme faisceau Pompe. 35 000 points ont été moyennés.

Si nous sommes convaincus que l'absorption est due à l'électron solvaté, cette mesure devrait nous indiquer que l'ionisation se produit sur le passage de l'impulsion laser à 790nm. Cependant, pour pouvoir spéculer sur le rôle des électrons dans le processus d'autofocalisation, nous devons connaître en détail leur distribution spatiale.

4.2.1. Structure de la distribution spatiale de la population d'électrons solvatés, filaments d'électrons

Le montage que nous avons utilisé pour nos travaux nous permet de mesurer la présence des électrons solvatés avec une précision temporelle bien en dessous d'une picoseconde. Cependant, nous avons estimé, à l'aide d'un trou calibré, que notre résolution spatiale ne peut pas être meilleure que 30 μ m. Ce n'est pas assez pour mettre en

évidence une structure de filaments qui, tel qu'elle est décrite par les travaux de Chin, ont chacun à peine $10\mu\text{m}$ de diamètre et sont séparés, les uns par rapport aux autres, par une distance de seulement quelques microns. Sur le graphique 4.2.1-1, qui présente un scan vertical[§] (sondant différentes positions sur une direction perpendiculaire à la direction de propagation de l'impulsion *Pompe*), nous pouvons observer l'absence de structure. C'est comme si l'espèce mesurée était distribuée de manière homogène selon cette dimension de l'espace. Or, selon l'interprétation basée sur l'autofocalisation, la densité optique devrait fluctuer en sondant à travers cette famille de filaments presque parallèles entre eux. L'absence de structure indique soit que la distribution d'électrons solvatés est homogène, donc l'interprétation basée sur l'autofocalisation ne tient pas, soit que notre résolution spatiale n'est pas adéquate pour mettre en évidence cette structure. Étant donné que l'absorption s'étend seulement sur quelques dizaines de microns et que, selon notre estimation, le diamètre du foyer de la *Sonde* (dans la zone de recouvrement) n'est pas plus petit que $30\mu\text{m}$, nous adhérons à la seconde possibilité. Il semble que nous ne pouvons pas vérifier de manière directe les prédictions du modèle sur l'autofocalisation. Nous devons alors penser à d'autres méthodes pour nous renseigner sur les détails de la distribution spatiale des électrons solvatés. Il s'agit de trouver d'autres éléments empiriques nous permettant de tester le modèle sur l'autofocalisation, mais qui contourne le problème de la résolution spatiale.

La stratégie est la suivante. Nous allons essayer de vérifier si certaines propriétés des filaments d'électrons, décrites à partir du modèle sur l'autofocalisation, sont en accord avec nos résultats spectroscopiques sur la distribution des électrons solvatés. Si un

[§] Voir la section 3.1.7 pour plus de précision sur ce genre de mesure.

nombre suffisant de points de concordance est trouvé, nous pouvons supposer en toute confiance que le modèle sur l'autofocalisation décrit assez bien la distribution spatiale des électrons solvatés. Nous pouvons par la suite utiliser ce modèle pour compléter la description de la photolyse en comblant le manque d'informations causé par les limites de notre résolution spatiale. Nous avons trouvé quatre points de concordance. À notre connaissance, aucun de nos résultats ne semble suggérer une discordance.

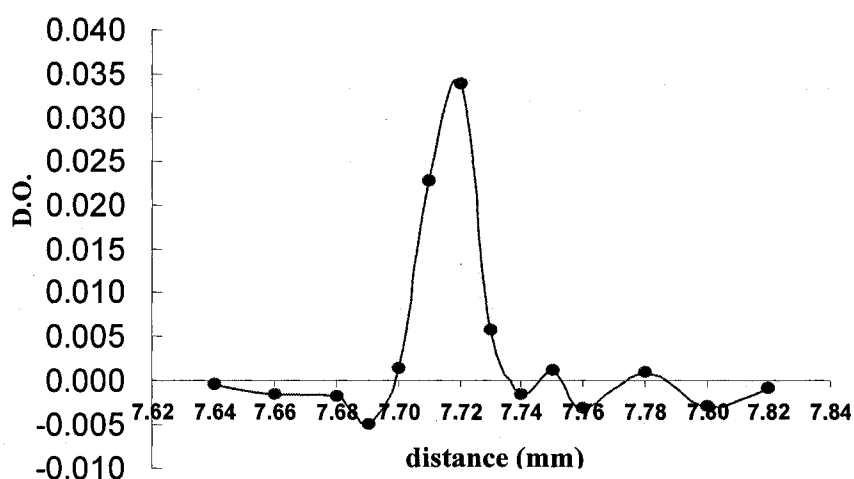


Figure 4.2.1-1: Scan vertical. La Sonde est produite par l'OPA et sa longueur d'onde est de 720nm. La Pompe est la résiduelle de l'OPA, sa longueur d'onde est de 790nm et sa puissance est de 25mW. De plus, la Pompe et la Sonde sont filtrées spatialement devant leurs lentilles par des orifices circulaires de 2.5mm et 1.5mm respectivement. Les foyers des lentilles sont de 6cm pour la Pompe et de 3cm pour la Sonde. L'angle entre la Sonde et la Pompe est de 60°. La fenêtre de sélection est de 0.8-1.3 (volt) et 20 000 points ont été moyennés.

4.2.1.1. *Premier point : longueur et position des filaments en fonction de l'intensité de la pompe*

Le modèle sur la propagation des impulsions laser dans le régime d'autofocalisation prédit qu'en augmentant l'intensité du faisceau, le rayon minimal des

régions de forte intensité est atteinte plus tôt sur la trajectoire, mais que l'endroit où la lumière commence à diverger (l'autre extrémité du filament) reste pratiquement à la même place. Les observations expérimentales, de type optique, portant sur les filaments de lumière sont tout à fait en accord avec ce modèle théorique. Nous pouvons redire la

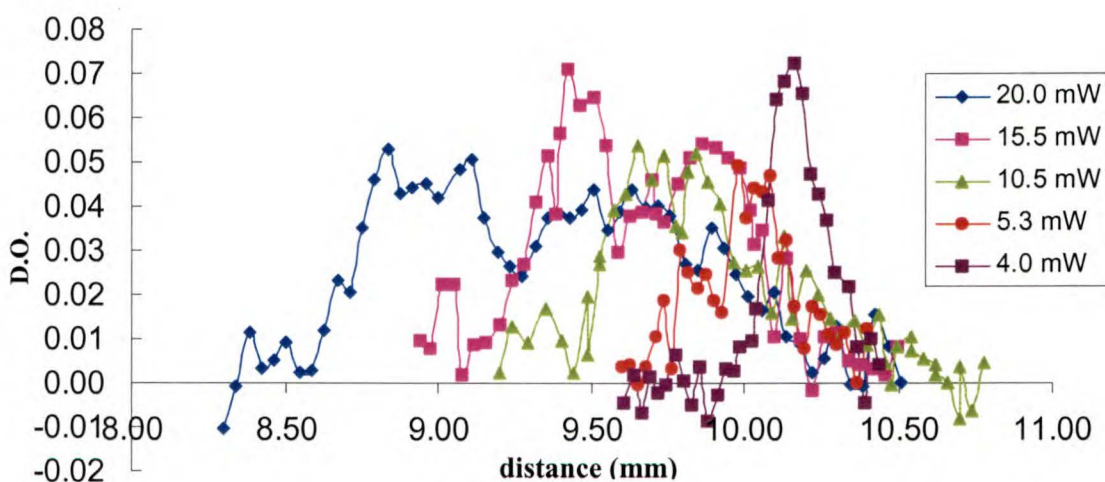


Figure 4.2.1.1-1: Scans horizontaux à différentes intensités. La Sonde est produite par l'OPA. La résiduelle de l'OPA a été utilisée comme Pompe. Sa longueur d'onde est de 790nm. Les puissances utilisées sont notées dans la légende. Nous avons fait passer ce faisceau dans un filtre passe-haut qui coupe à 700nm pour éliminer une composante de couleur bleue. Le délai est de 30ps pour tous les scans. Les lentilles ont des foyers de 6cm et 3.5cm pour la Pompe et la Sonde respectivement. L'angle entre les deux faisceaux est de 60°. Des orifices circulaires sont utilisés pour filtrer spatialement la Pompe et la Sonde. Le diamètre de l'orifice utilisé pour la Sonde est d'environ 1.5mm. Pour les statistiques voir le tableau ci-dessous. La puissance de la Pompe a été variée en tournant une lame ½ d'onde placée devant un Glan. L'erreur de la mesure sur la puissance a été estimée à 0.5mW.

même chose en ce qui concerne l'ionisation : en augmentant l'intensité d'entrée, le filament d'électrons solvatés, que nous devrions mesurer, quelques picosecondes après le passage de l'impulsion ionisante, devrait s'allonger seulement dans le sens de l'entrée de cette même impulsion. La position où il se termine, du côté sortant de l'impulsion *Pompe*, ne devrait pas être affectée par la variation de l'intensité. Le graphique 4.2.1.1-1

montre clairement que la distribution de la population d'électrons solvatés mesurée se comporte de manière similaire en faisant varier l'intensité de l'impulsion *Pompe*.

Tableau 4.2.1.1-1 : Statistique pour les courbes de la figure 4.2.1.1-1

Puissance (mW)	Fenêtre de sélection (volt)	Nombre de points moyennés
20.0	0.6-0.7	40 000
15.5	0.6-0.7	40 000
10.5	0.6-0.7	40 000
5.3	1.05-1.10	40 000
4.0	1.05-1.10	40 000

4.2.1.2. *Deuxième point : autofocalisation et génération du continuum*

Un deuxième point est la coïncidence entre l'intensité seuil pour la génération du continuum et celle pour la détection de l'absorption des électrons solvatés. Chin et al. soutient que le continuum est généré pendant l'autofocalisation à l'intérieur des filaments de lumière. En effet, ses résultats montrent que l'intensité seuil pour la génération du continuum et celle pour l'autofocalisation se confondent à toute fin pratique. De surcroît, toujours selon les travaux de l'équipe de Chin, l'intensité du continuum covarie avec la longueur des filaments de lumière en fonction de l'intensité d'entrée de l'impulsion *Pompe*. Au cours de nos expériences, nous n'avons pas réussi à détecter l'absorption des électrons solvatés si le continuum généré par le faisceau *Pompe* n'était pas visible à l'œil

nu. Déjà là, nous avons un indice qui pointe vers un lien entre la génération du continuum et la photoionisation. De plus, comme nous l'avons mentionné à la section précédente, nous avons observé un allongement de la distribution des électrons solvatés en augmentant l'intensité d'entrée. Comme l'illustre la figure 4.2.1.2-1, nous avons aussi observé que l'augmentation de l'intensité de la *Pompe* résulte en une augmentation de l'intensité du continuum. Il est donc clair que la longueur de la distribution spatiale d'électrons solvatés varie dans le même sens que l'intensité du continuum (à la hausse où à la baisse) en agissant sur l'intensité de la *Pompe*. Nous avons donc un autre indice qui suggère un lien entre le continuum et la photoionisation. Ce lien semble être du même type que celui proposé par la théorie utilisée par l'équipe de Chin.

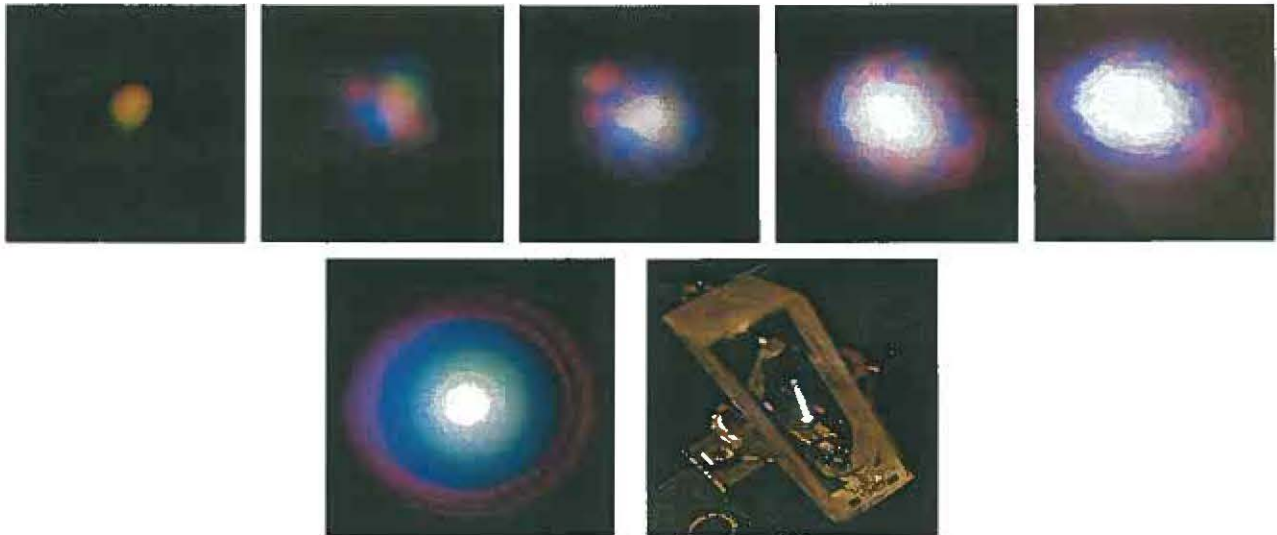


Figure 4.2.1.2-1 : Des photos du continuum généré par la *Pompe* (790nm) à l'intérieur de l'échantillon d'eau. Sur la rangée du haut, de gauche à droite, les photos ont été prises avec une intensité de plus en plus grande. Sur la rangée du bas, la photo à gauche a été prise en faisant passer le faisceau *Pompe* à travers une ouverture circulaire. À sa droite, nous avons une photo de la cellule d'eau. Nous voyons les deux faisceaux *Sonde* (à 720nm) et *Pompe* (à 790nm) se croiser à l'intérieur de l'échantillon. La *Pompe* nous apparaît de couleur blanche à cause du continuum qu'elle génère. Pour toutes ces photos, la *Pompe* a été focalisée à l'intérieur de l'échantillon d'eau à l'aide d'une lentille ayant une longueur focale de 6cm.

4.2.1.3. *Troisième point : caractère hétérogène de la distribution spatiale des électrons solvatés*

Le modèle basé sur la propagation non linéaire de l'impulsion *Pompe* prédit une distribution spatiale des électrons solvatés sous forme de filaments. En revanche, une interprétation faisant appel à une propagation linéaire prédit une distribution plutôt homogène. Sommes-nous capables de trancher entre les deux ? Nous avons vu qu'un scan vertical ne nous permet pas de le faire. Cependant, nous pouvons exploiter le fait que les filaments d'électrons solvatés, prédits par le modèle d'autofocalisation, ne devraient pas avoir nécessairement la même longueur et ne devraient pas nécessairement commencer à la même position sur la trajectoire de la *Pompe*. Cela est aussi en accord avec les données de la figure 4.2.1.1-1. De plus, l'absorption des filaments devrait être assez semblable. Cela se comprend par le fait qu'ils ont des formes presque cylindriques avec des rayons semblables et que la concentration d'électrons solvatés est presque la même pour tous. Ainsi, en sondant diverses positions le long de la trajectoire de propagation de l'impulsion *Pompe* (scan horizontal), nous devrions observer des variations discrètes de la valeur de l'absorption totale. Rappelons que la dimension de notre *Sonde* est assez grande pour pouvoir recouvrir plusieurs filaments. En un endroit, nous devrions mesurer l'absorption d'un certain nombre de filaments et, en d'autres, nous pourrions tomber sur un nombre différent. Si la sensibilité de notre instrument est assez bonne, nous devrions percevoir les sauts de densité optique. Si, par contre, nous ne pouvons pas détecter des sauts, en d'autres mots, si les différences entre les valeurs de D.O. mesurés semblent prendre des valeurs continues, cela pourrait signifier trois choses. La première, c'est que le modèle sur l'autofocalisation ne nous donne pas une description

adéquate sur la distribution des électrons solvatés. Les électrons sont plutôt distribués de façon homogène dans l'espace, ils ne se retrouvent pas confinés dans des structures cylindriques possédant des propriétés spectroscopiques semblables. La deuxième, c'est que nous n'avons pas assez de précision pour pouvoir distinguer entre l'absorption de n et $n+1$ filaments. La troisième, c'est que même si notre précision est suffisante et que la description donnée par le modèle d'autofocalisation soit adéquate, les variations des caractéristiques spectroscopiques entre différents filaments peuvent être du même ordre de grandeur que l'absorption d'un seul filament.

Nous voyons que ce qui devient important ici c'est la différence, entre les valeurs de D.O. mesurés. Selon les mesures de Chin et *al.*, les filaments devraient avoir un diamètre d'environ $10\mu\text{m}$ et devraient contenir une densité moyenne d'électrons solvatés de l'ordre de $10^{17}\text{elec}/\text{cm}^2$. À partir de ces données nous pouvons estimer une densité optique d'environ 0.003. C'est la différence que nous devrions être capables de percevoir à l'aide de notre système d'acquisition. À l'aide de la cinétique de la figure 4.1-4, nous pouvons estimer la limite de sensibilité de notre système d'acquisition à environ 0.008-0.01, donc environ trois fois plus grande. Il a été aussi mentionné que le diamètre des filaments peut varier de 20%. Si nous supposons que la densité moyenne d'électrons solvatés reste la même, cela se traduit par 20% de variation pour la densité optique des filaments. Il semble donc que les sauts peuvent se dégager des fluctuations des propriétés spectroscopiques des filaments. Par contre, il se peut que notre résolution ne soit pas suffisante pour les détecter.

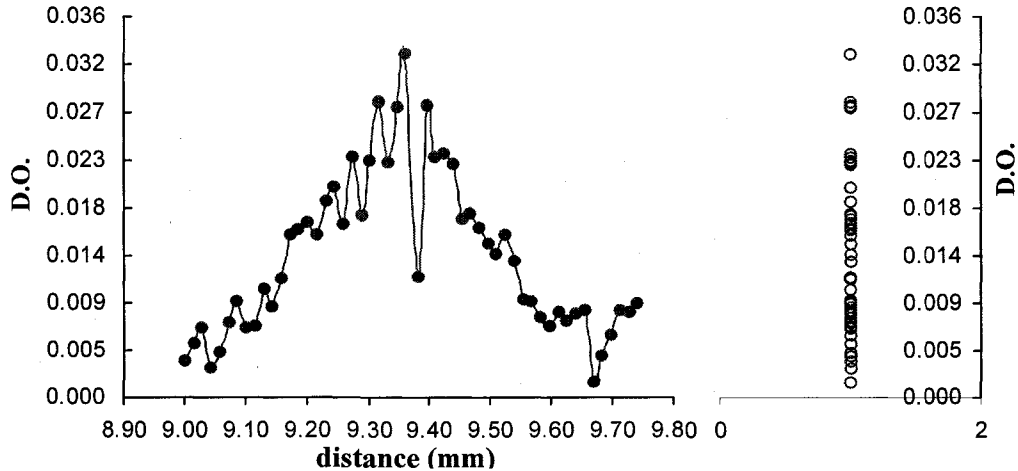


Figure 4.2.1.3-1: Scan horizontal à 720nm. La Sonde est produite par l'OPA. La résiduelle de l'OPA a été utilisée comme Pompe. Sa longueur d'onde est de 790nm et sa puissance est de 11mW. Nous avons fait passer ce faisceau dans un filtre passe-haut qui coupe à 700nm pour éliminer une composante de couleur bleue. Les lentilles ont des foyers de 6cm et 3.5cm pour la Pompe et la Sonde respectivement. L'angle d'intersection entre les deux faisceaux est de 60°. Des orifices circulaires sont utilisés pour filtrer spatialement la Pompe et la Sonde. Le diamètre de l'orifice utilisé pour la Sonde est d'environ 1.5mm. Le délai est de 50ps. La fenêtre de sélection est de 0.25-0.35 (volt) et 10 000 points ont été moyennés.

Sur le graphique 4.2.1.3-1, à gauche nous avons placé un scan horizontal. À droite, nous avons le même scan pour lequel nous avons écrasé l'abscisse. Il semble que les points s'accablent autour de certaines valeurs. Par contre, nous ne pouvons pas nous fier à cette inspection visuelle, car, comme nous pouvons le constater, la différence entre les valeurs autour desquelles les données semblent s'accablent est plus petite que l'erreur de la mesure. Il est curieux quand même de remarquer que la différence entre ces amas de points est de 0.005- 0.008, ce qui est très semblable à notre estimation même si cela était en dessous de notre résolution. Avons-nous sous-estimé la sensibilité de notre système d'acquisition ou ces observations sont simplement le fruit du hasard ? Nous devons mentionner que ce comportement discret des valeurs de densité optique mesurées est hautement reproductible. Nous avons quand même observé une variation de la

grandeur de l'intervalle entre deux amas de valeurs pour des conditions expérimentales différentes. Les différences peuvent aller de 0.004 à 0.009. Parmi les facteurs qui pourrait nous permettre d'expliquer cette variation, nous pouvons nommer la durée des impulsions laser (l'origine serait l'ajustement de la recompression dans le Spitfire) et la longueur d'onde de la *Pompe* (l'origine serait l'ajustement du Tsunami). Cependant, le comportement discret semble être inhérent à ce genre de mesure.

Pour mettre encore plus en évidence ce comportement, nous pouvons recourir à une méthode statistique qui prend en considération un nombre plus grand de mesures. Il s'agit de prendre toutes les valeurs de D.O. présentées au graphique 4.2.1.1-1 et de faire la différence entre chacune de ces valeurs avec toutes les autres. En d'autres mots, nous construisons l'ensemble A de valeurs:

$$A := \{a_{ij} \mid a_{ij} = |y_i - y_j| \wedge i < j\} \quad 4.2.1.3-1$$

où y_i est l'ordonnée des points (x_i, y_i) qui apparaissent sur le graphique de la figure 4.2.1.1-1, i et j varient de 0 à N (N étant le cardinal de l'ensemble de tous les points).

À la figure 4.2.1.3-2, nous avons placé l'ensemble des différences a_{ij} ainsi obtenues sous forme d'histogramme. Pour l'histogramme de couleur noire, nous avons inclus tous les scans de la figure 4.2.1.1-1, alors que pour celle de couleur rouge nous avons exclu le scan effectué avec la puissance de *Pompe* la plus élevée (20mW). Pour les deux histogrammes le domaine a été partagé en 59 intervalles égaux. Les intervalles

partagent le domaine des différences en 59 parties égales d'une largeur égale à 0.00139. Sur l'histogramme de couleur rouge, nous pouvons observer des petites fluctuations qui semblent être périodiques entre les valeurs d'abscisse 0 et 0.0035. Sur l'autre histogramme, cette structure est moins évidente. Ce qui se dégage de ce graphique, c'est que certaines valeurs de différence sont plus fréquentes que d'autres. C'est ce que nous voyons aussi apparaître sur le graphique 4.2.1.3-1 sous forme d'amas de points.

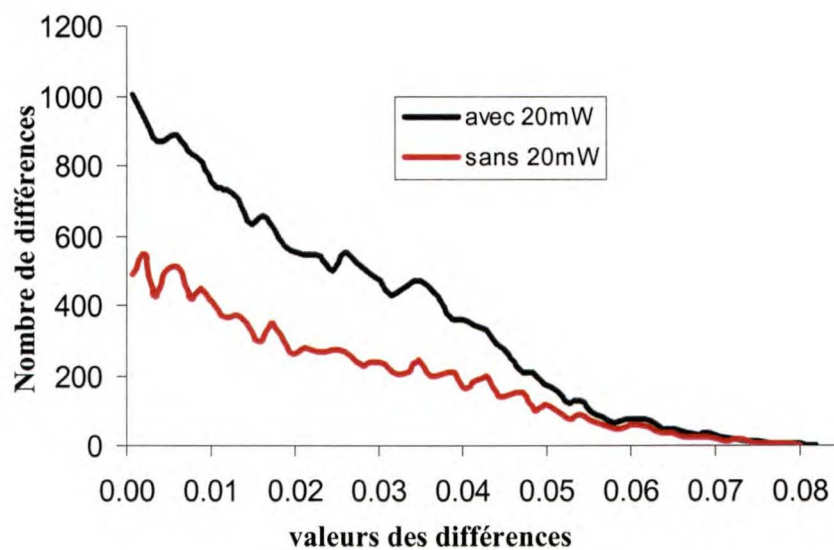


Figure 4.2.1.3-2: Histogramme des différences. Ces deux histogrammes ont été construits en utilisant les points qui apparaissent sur la figure 4.2.1.1-1. Celle de couleur noire comprend tous les points, alors que celle de couleur rouge n'inclut pas les points du scan effectué à 20mW. Les deux histogrammes ont 59 intervalles. Ces intervalles séparent le domaine des valeurs de différences en 59 parties égales, chacun ayant une largeur égale à 0.00139.

La différence est que dans ce cas, le nombre de mesures que nous prenons en considération est beaucoup plus grand. De plus, nous nous concentrons sur les différences des D.O. mesurés, mais non pas sur leur valeur absolue. Il est intéressant de remarquer que la distance entre deux pics sur l'histogramme en rouge, de 0 à 0.005, est entre 0.005 et 0.007. Encore une fois, ce sont des valeurs très proches de 0.003 que nous avons

estimé à partir des travaux de Chin et *al.*. Il semble donc que si nous prenons en considération un grand nombre de mesures, des sauts sont perceptibles pour les valeurs de D.O. même si nous estimons que la grandeur de ces sauts se trouve en dessous de la sensibilité de notre système d'acquisition.

Un autre élément important doit être mentionné ici. Chaque valeur de D.O. qui apparaît sur un scan est en fait le résultat d'une moyenne de quelques dizaines de milliers de mesures faites sur autant d'impulsions différentes. Or, nous avons vu que la position et la longueur des filaments d'électrons solvatés prédits par le modèle d'autofocalisation dépendent de l'intensité de l'impulsion *Pompe*. Comme l'intensité de la source laser n'est pas constante, nous devons nous attendre à une fluctuation de la position et de la longueur des filaments pulse après pulse. Il se peut donc qu'à un endroit précis, la *Sonde* tombe exactement sur l'extrémité d'un filament. Pulse après pulse, le filament en question peut entrer et sortir de la région couverte par la Sonde. Ainsi, la moyenne sur un très grand nombre d'impulsions peut nous donner une valeur de D.O. intermédiaire et engendrer un saut plus petit que normalement. Cela permet de fournir une explication pour les valeurs de D.O. qui se trouvent entre les amas de points sur un scan du même type que celui de la figure 4.2.1.3-1 sans sortir du cadre du modèle sur l'autofocalisation. Le fait que l'histogramme de la figure 4.2.1.3-2 ne présente aucun intervalle contenant zéro valeurs de différences peut s'expliquer de la même façon.

La différence entre l'histogramme de couleur rouge et celui de couleur noire, sur la figure 4.2.1.3-2, montre que pour des intensités trop élevées la structure disparaît. Si

cette structure témoigne des sauts de l'absorption dues à la distribution filamenteuse des électrons prédite par le modèle de l'autofocalisation, alors nous pouvons dire, qu'à des intensités élevées, le caractère hétérogène de cette distribution devient moins évident.

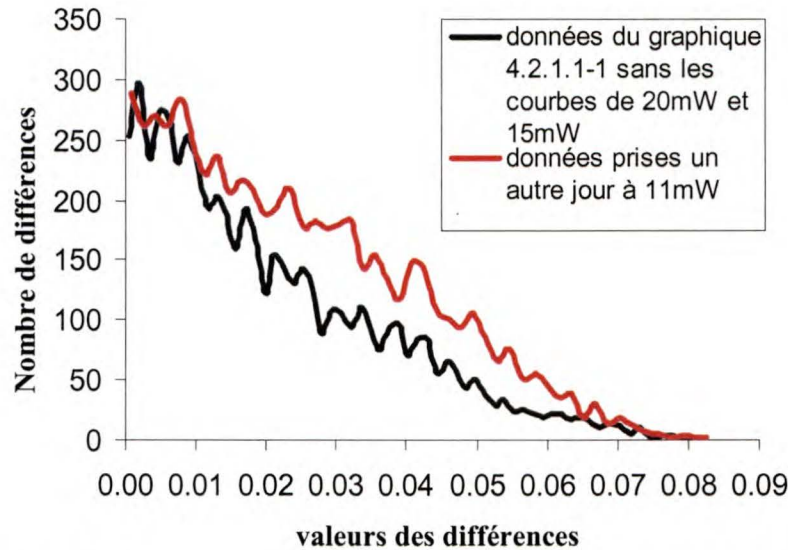


Figure 4.2.1.3-3: Histogramme des différences. L'histogramme en noir a été construit en utilisant les points des scans effectués à 10.5, 5.3 et 4.0 (mW) de la figure 4.2.1.1-1. Celle de couleur rouge a été construite à partir d'un scan effectué un autre jour, à 11mW (ce n'est pas le même scan qu'à la figure 4.2.1.3-1). Les intervalles sont 48 pour l'histogramme de couleur rouge et 59 pour l'autre. Ces intervalles séparent le domaine des valeurs de différences en parties égales, chacun ayant une largeur égale à 0.00165 et 0.00139 respectivement. La fenêtre de sélection pour l'histogramme en rouge a été de 0.45-0.5 (volt) et 60 000 mesures ont été moyennées. Les conditions expérimentales entre les mesures qui ont servi pour les deux courbes sont très semblables (voir figure 4.2.1.1-1 pour les détails).

À la figure 4.2.1.3-3, nous avons aussi placé deux histogrammes. Celui en noir a été obtenu à partir des données présentés au graphique 4.2.1.1-1. Dans ce cas nous avons pris seulement les points appartenant aux scans effectués à 10.5, 5.3 et 4.0 (mW). L'autre histogramme a été construit à partir d'une série des mesures effectuées un autre jour, à 11.0mW. Sur ce dernier, nous pouvons remarquer encore une fois une structure qui apparaît. La distance entre les pics adjacents est très semblable au cas précédent.

Sur la figure 4.2.1.3-2, la structure qui semble être périodique sur l'histogramme de couleur rouge devient moins évidente pour des valeurs plus grandes que 0.05. Selon nous, cela advient parce que le nombre de différences est trop petit. Le caractère discret des différences a_{ij} ne peut pas émerger car la statistique est trop petite dans ce cas. En revanche, sur la figure 4.2.1.3-3, des pics sont visibles même après 0.05. Nous attribuons cela à une plus grande précision de la mesure pour l'histogramme en rouge (voir la largeur de la fenêtre de sélection et le nombre de points moyenné) et à l'élimination du scan effectué à 15.5mW pour l'histogramme en noir. Ici, même si la statistique comporte un petit nombre d'éléments, elle arrive quand-même à mettre en évidence une structure.

Faisons un résumé des observations portant sur les sauts des valeurs de densité optique. Nous avons estimé, selon le modèle utilisé par l'équipe de Chin, que les valeurs de D.O. mesurés devraient varier par saut de 0.003. Les variations du diamètre des filaments de 20% se traduisent par des variations de 20% pour la densité optique si nous supposons que la densité d'électrons reste la même. Les sauts devraient être de 0.003 ± 0.0006 . Par contre, nous avons estimé que notre précision n'est pas meilleure que 0.008. Miraculeusement, nous observons quand même des accumulations des points autour des valeurs discrètes sur un scan horizontal à 11mW. Les sauts semblent avoir des valeurs entre 0.004 et 0.009. Est-ce le hasard ou la manifestation d'une structure dans la distribution spatiale des électrons solvatés ? L'histogramme de la figure 4.2.1.3-2, construite à partir des données prélevées un autre jour, montre aussi l'émergence d'une structure. La différence entre les pics semble indiquer des sauts entre 0.006 et 0.007. Étant donné que les sauts des valeurs de densité optique, indiqués par les deux

histogrammes (4.2.1.3-2 et 4.2.1.3-3) et par le scan de la figure 4.2.1.3-1, correspondent à la valeur que nous avons estimée à partir des résultats de Chin et *al.*, la thèse du hasard devient un peu plus difficile à soutenir. Surtout si nous tenons compte du fait que ces expériences ont été faites des jours différents et que l’histogramme comprend des scans à différentes intensités de *Pompe*. Il devient encore plus difficile de soutenir la thèse du hasard en observant que les pics sur les deux histogrammes (4.2.1.3-2 rouge et 4.2.1.3-3 rouge et noir) semblent être placés à des distances presque égales. Cela concorde plutôt avec l’idée que les filaments auraient des propriétés spectroscopiques très semblables. Quoi dire du fait que si nous augmentons la précision de notre mesure, les pics sur l’histogramme 4.2.1.3-3 se démarquent mieux après 0.05.

L’accumulation naturelle des différences entre les valeurs de densité optique mesurées (les a_{ij} de l’expression 4.2.2.3-1) semble privilégier certaines valeurs. Ces valeurs ont une structure hautement reproductible et concordent avec les estimations que nous avons faites à partir des données de Chin et *al.* Il est difficile dans ces circonstances de les attribuer au hasard. Il est plus commode et moins coûteux d’interpréter ces résultats en faisant appel au modèle sur l’autofocalisation. Ainsi, les valeurs a_{ij} plus fréquentes seraient les sauts de densité optiques prédits par ce modèle.

4.2.1.4. *Quatrième point : familles de filaments*

Sur certaines courbes de la figure 4.2.1.1-1 nous pouvons observer des positions, situées bien à l’intérieur du scan, pour lesquelles la densité optique diminue. Nous pouvons faire la même observation pour le graphique 4.2.1.3-1. Il est difficile

d'interpréter ce comportement en faisant appel à une théorie de propagation linéaire de l'impulsion *Pompe*. En revanche, dans le cadre du modèle de l'autofocalisation ce comportement devient très probable. Nous pouvons imaginer une situation semblable à celle que nous avons illustrée à la figure 2.3.1.1-1 c). Selon la distribution transversale de l'intensité, l'impulsion *Pompe* peut se séparer spatialement en plusieurs morceaux, chacun d'eux donnant naissance à une famille de filaments. La distance d'autofocalisation pour chaque morceau va dépendre de son intensité. Ainsi, il peut arriver qu'il y ait une certaine distance entre la fin d'une famille de filaments et le commencement de l'autre. En sondant le long de la trajectoire du faisceau *Pompe*, nous pouvons tomber entre deux familles de filaments et enregistrer une densité optique réduite ou même nulle.

Les quatre points discutés ci-dessus nous indiquent qu'il y a une bonne concordance entre nos résultats expérimentaux et les prédictions du modèle utilisé par l'équipe de Chin. Cela nous convainc d'y adhérer en toute confiance et de conclure que la population d'électrons solvatés que nous avons mesurée est distribuée dans l'espace selon sa description. Nous pouvons ainsi utiliser les équations qui nous donnent la propagation des impulsions laser en régime d'autofocalisation pour obtenir les détails de la structure de la distribution spatiale des électrons solvatés. En même temps, nous pouvons aussi coupler les résultats des observations optiques à nos observations spectroscopiques afin d'enrichir notre description de la photolyse.

5. La photolyse et la radiolyse : ressemblances et différences

Il ne reste pas de doute quant au pouvoir ionisant des impulsions laser. Toutefois, les mécanismes physiques à l'œuvre dans la photoionisation ne sont pas les mêmes sur le spectre des fréquences et dépendent aussi de la durée des impulsions. Les caractéristiques de la distribution spatiale des espèces engendrées à la suite de l'interaction des impulsions laser et l'eau liquide dépendent aussi fortement de ces deux paramètres. Par exemple, pour des fréquences plus grandes que le potentiel d'ionisation de l'eau, nous pouvons obtenir des densités d'ionisation variant de manière continue avec l'intensité du faisceau laser. Si les photons contiennent moins d'énergie que le *bandgap* du milieu, la photoionisation comporte un seuil en intensité. Restant toujours sur cette partie du spectre de basses fréquences, si le seuil d'autofocalisation est atteint, la distribution spatiale de la densité de charge engendrée est affectée de manière importante par la propagation non linéaire de la lumière laser. Comme nous l'avons vu à la section 2.3, la durée de l'impulsion laser, son intensité et sa longueur d'onde opèrent une sélection parmi les mécanismes responsables pour la stabilisation de l'autofocalisation.

Nous pouvons distinguer, sur la plage des basses fréquences, deux régimes d'ionisation importants : le *breakdown* optique et l'ionisation filamenteuse. Ces deux régimes peuvent être observés séparément ou en même temps. La différence entre les deux est majeure. Dans le premier cas, nous avons une forte ionisation où la densité du plasma peut atteindre des valeurs entre 10^{18} et 10^{20} élec./cm³. Il s'agit d'un processus très destructeur en ce sens que la probabilité d'ionisation et de dissociation des molécules est

très élevée. Cela est dû au taux élevé d'énergie absorbée, à la chaleur déposée et à l'onde de choc produite par l'explosion coulombienne. La densité des nouvelles espèces engendrées ainsi que les quantités relatives varient avec l'intensité d'entrée de l'impulsion ionisante. En ce qui attrait du deuxième régime, nous avons vu que l'intensité de la lumière laser qui traverse les régions d'ionisation est limitée à une valeur maximale qui est fixée par le jeu entre l'effet Kerr optique et les autres mécanismes qui s'y opposent. La densité du plasma reste en dessous de la valeur critique (10^{17} élec./cm³) et les effets thermiques sont minimes. La distribution spatiale des électrons étant assez lisse et ayant une forme presque cylindrique, elle se prête facilement aux simulations visant le calcul des rendements photolytiques. Le diamètre des filaments est autour de 10µm.

Une augmentation en intensité de l'impulsion *Pompe*, sans dépasser le seuil du Bd_0 , agit sur la longueur et le nombre des filaments à l'intérieur desquels l'ionisation se produit. Par contre, l'intensité maximale atteinte par la lumière durant sa propagation et le diamètre des filaments restent les mêmes. Cela veut dire que pour une longueur d'onde et une durée d'impulsion données, les conditions qui pourraient influencer la photoionisation et la photodissociation restent les mêmes si l'on varie l'intensité sur la plage délimitée par les seuils de l'autofocalisation et le Bd_0 . La densité locale des produits photolytiques engendrés ne change pas ni les quantités relatives de ces produits. Seulement leur quantité totale est variable (intégrée le long de tous les filaments). Nous pouvons facilement mettre ces derniers propos sur des bases expérimentales solides en mesurant le temps de recombinaison des électrons solvatés à différentes intensités. Si l'augmentation de l'intensité n'affecte pas les conditions locales, le temps de

recombinaison ne devrait pas en être affecté en autant qu'on ne quitte pas la plage $I_{af} - I_{Bdo}$.

Le corpus théorique portant sur l'autofocalisation nous permet de contrôler différents aspects des filaments d'électrons engendrés dans ce régime. Comme nous l'avons vu ci-dessus, en agissant sur l'intensité d'entrée du faisceau ionisant, nous pouvons affecter de manière prévisible le nombre et la longueur des filaments. En façonnant la distribution de l'intensité sur la section transversale du faisceau laser, nous pouvons contrôler la distribution spatiale des filaments (voir figure 2.3.2.6-1). De plus, à l'aide d'un jeu entre l'intensité de l'impulsion *Pompe* et la longueur focale d'une lentille convergente, nous pouvons obtenir deux zones d'ionisation distinctes (voir la section 2.3.2.5). Il s'agit d'une zone filamenteuse et d'une zone de *breakdown* optique. L'emplacement de ces deux régions à l'intérieur de l'échantillon est aussi entièrement sous notre contrôle. La longueur d'onde et la durée de l'impulsion peuvent aussi affecter le diamètre des filaments et l'intensité maximale atteinte durant la propagation. Ces deux paramètres peuvent aussi jouer un rôle important sur la sélection des canaux d'ionisation et de dissociation des atomes et des molécules éclairées.

Nous venons de voir une description globale de la photolyse. Il reste maintenant à regarder si les résultats obtenus en terme de photoionisation peuvent inspirer un quelconque intérêt pour la radiobiologie. Dans la section suivante, nous allons voir ce que la photolyse et la radiolyse ont en commun.

5.1. Comparaison entre la radiolyse et la photolyse par impulsion fs à 790nm, en régime d'autofocalisation

Dans cette section, nous allons examiner la distribution spatiale des électrons solvatés engendrés par différents types de radiation. Nous avons vu dans les sections précédentes que les impulsions fs peuvent produire dans l'eau, à la suite de l'autofocalisation, des distributions d'électrons solvatés sous forme de filaments. Ces propos sont soutenus, d'une manière directe, par nos résultats expérimentaux présentés au chapitre 4 ainsi que d'une manière indirecte par les résultats des mesures optiques conduites par d'autres chercheurs. Ces filaments ont un diamètre d'environ 10 μm (avec une variation de seulement 20% dans les mêmes conditions expérimentales) et une longueur variable avec l'intensité. La densité d'électrons solvatés à l'intérieur est estimée à 10^{17} électrons/cm³. Des distributions hétérogènes d'électrons solvatés d'une forme similaire sont aussi produites au cours de la radiolyse. Il s'agit de voir dans quels cas les densités et les dimensions d'espace seront semblables. Pour des intensités plus grandes, les impulsions laser fs peuvent déclencher le *breakdown optique* et engendrer des densités de charge entre 10^{18} - 10^{20} électrons/cm³. Nous avons vu (section 2.3.2.5) que pour un jeu entre l'intensité et la longueur focale des lentilles utilisées pour converger les impulsions ionisantes dans l'échantillon, nous pouvons obtenir une région d'ionisation filamenteuse qui se termine par une zone *breakdown optique*. Cette situation ressemble qualitativement aux traces d'ionisation laissées par les ions lourds avec la zone du *breakdown optique* qui tient lieu de pic de Bragg. Encore une fois, il reste à déterminer

les conditions pour lesquelles les densités d'électrons obtenues par les deux procédés sont semblables.

La question à laquelle nous devons répondre est la suivante : quel type de radiation engendre une distribution d'électrons solvaté semblable à celle que nous pouvons obtenir à l'aide des impulsions laser ? Une partie de l'information se retrouve dans le *TEL* de la radiation qui nous dit combien d'énergie perd la particule par unité de longueur de son trajet à l'intérieur du milieu. De plus, nous devons savoir combien d'électrons solvatés seront produits pour une certaine quantité d'énergie déposée. Soit Ge^- , le nombre moyen d'électrons solvatés produits pour chaque paquet de 100eV déposé dans l'eau. Nous pouvons obtenir ainsi le nombre d'électrons solvatés créés par unité de longueur de la trajectoire d'une particule incidente. Cependant, nous avons vu à la section 2.4 que le dépôt d'énergie ne se fait pas sur une seule dimension le long de la direction de propagation. Des électrons secondaires sont éjectés avec un certain angle et s'éloignent dans une direction perpendiculaire à la trajectoire. De cette façon, la population d'électrons solvatés sera diluée dans un certain volume. Ainsi, l'aspect géométrique des différents types d'interactions que nous avons vues à la section 2.4, dans le cas des particules ou des photons, devient important pour connaître la distribution spatiale de la densité volumique d'électrons solvatés engendrée. Nous pouvons définir un paramètre que nous allons appeler la *diffusion*, noté D , qui n'est rien d'autre que la distance radiale moyenne parcourue par un électron secondaire. Sans entrer dans des calculs trop complexes, nous allons suivre une recette simple qui va nous aider à comparer

approximativement la radiolyse et la photolyse. Nos raisonnements seront basés sur les trois paramètres suivants : TEL , Ge^- et D .

Soit ρ_L la densité d'ionisations linéaire engendrée par la radiation :

$$\rho_L = dN_i/dx \quad \text{où } N_i \text{ est le nombre d'ionisations}$$

Nous pouvons exprimer ρ_L en fonction du TEL et du Ge^- comme suit :

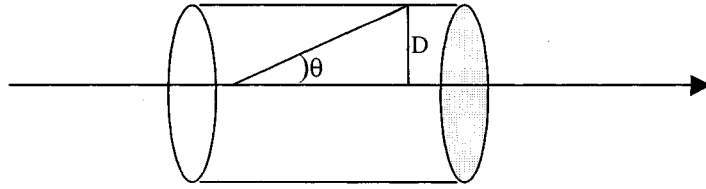
$$\rho_L = Ge^- \text{ (élec./100eV)} TEL \text{ (eV/}\mu\text{m)} \quad \text{(Le TEL est donné le plus souvent en keV/}\mu\text{m)}$$

Soit

$$\rho_V = \rho_L/\pi D^2$$

la densité d'ionisation volumique engendrée par la radiation. D est le paramètre de diffusion. Pour simplifier, nous avons supposé que la population d'électrons est distribuée uniformément selon la dimension radiale. Nous obtenons ainsi un cylindre contenant une densité uniforme d'électrons. L'axe du cylindre coïncide avec la trajectoire de la particule, et son rayon D est la distance moyenne parcourue par les électrons secondaires, multipliée par le sinus de la valeur de l'angle d'éjection le plus probable.

$$\rho_V = (Ge^- \text{ (élec./100eV)} TEL \text{ (eV/}\mu\text{m)})/(\pi D^2 \text{ (}\mu\text{m}^2))$$



ρ_v varie avec la distance de pénétration de la radiation. Cette information est contenue dans le *TEL*.

Notre objectif est de trouver les types de radiations qui nous permettent d'engendrer une distribution spatiale de densité d'ionisation semblable à celle que nous avons obtenue à l'aide des impulsions laser fs. Dans ce cas $\rho_v = 10^{17}$ électrons/cm³ (=10⁵ électrons/μm³) et D est de l'ordre de quelques microns (5 à 10 μm). Nous cherchons des radiations qui remplissent la condition suivante :

$$10^5 \text{ (élec./}\mu\text{m}^3) = G e^- \text{ (élec./100eV)} TEL \text{ (eV/}\mu\text{m)} / (\pi D^2 \text{ (}\mu\text{m}^2)) \quad 5.1-1$$

5.1.1. Les électrons, les protons et les ions

Pour la radiation particulaire nous pouvons nous référer à l'équation 2.4.1.1-4 qui nous permet de calculer le *TEL*. En ce qui est de l'angle d'éjection et de l'énergie de l'électron secondaire, ces derniers nous permettant de calculer D , nous pouvons suivre la même recette proposée par l'équipe de J.-P. Jay-Gerin ⁷⁰. À titre d'exemple, nous

pouvons nous référer directement aux simulations Monte Carlo, déjà effectuées, qui intègrent ces aspects théoriques, pour avoir la distribution spatiale de l'ionisation ^{68, 70}. Nous avons à la figure 2.4.1.1-1 l'exemple de traces d'ionisation des protons de 300MeV (0.3keV/μm), 5MeV (8keV/μm) et 1.5MeV (20keV/μm), calculées à une picoseconde après le passage de la particule. Si nous prenons le cas du proton à 1.5MeV et si nous estimons le diamètre de la trace à 0.05 μm (D =0.025μm), alors nous obtenons une densité volumique de l'ordre de 10¹⁷ élec/cm³. Les concentrations locales d'électrons solvatés ressemblent beaucoup à celles obtenues dans le cas de la photolyse en régime d'autofocalisation, mais la dimension radiale de la trace d'ionisation est deux à trois ordres de grandeur plus petite. Nous pouvons penser qu'à l'aide d'un faisceau de protons d'un diamètre de 10μm, avec une distribution d'intensité radiale constante, nous pouvons obtenir des traces semblables aux filaments engendrés par des impulsions laser. Une variation du TEL de la particule utilisée peut être toujours compensée par un ajustement adéquat de l'intensité du faisceau ou du temps d'exposition afin de satisfaire la condition 5.1-1.

Il reste maintenant à parler d'un phénomène qu'on appelle le pic de Bragg. Nous avons vu ci-dessus que le TEL dépend de l'énergie de la particule incidente. Plus l'énergie cinétique de la particule est petite, plus le TEL est grand. Comme les particules incidentes vont en ralentissant, elles vont déposer beaucoup d'énergie en fin de leur trajectoire. Si nous regardons la distribution de dose d'une particule lourde chargée, nous pouvons remarquer un pic très prononcé à la fin de la trajectoire qui dépasse de beaucoup l'énergie déposée ailleurs. Dans le cas d'un faisceau d'électrons, ce pic n'est pas

apparent. Cela est dû au fait que les électrons sont fortement déviés à cause de leur petite masse et ils n'arrivent pas tous à la même distance à la fin de leur aventure. De l'autre côté, étant donné leur masse, les particules lourdes ne sont presque pas déviées et leur parcours moyen est mieux défini. En d'autres mots, la majorité des particules pénètrent dans le matériau environ à la même profondeur. Ainsi, si nous regardons la distribution de dose d'un faisceau de particules lourdes, nous remarquons un pic très grand à la fin de la trajectoire. Le degré d'ionisation peut être très important dans cette région. Nous obtenons de cette façon une zone de forte ionisation et une zone où le degré d'ionisation est plus petit et presque constant sur une certaine distance. Qualitativement, une situation semblable peut être obtenue à l'aide des impulsions laser fs. Nous avons vu, à la section 2.3.2.5, que pour une certaine combinaison entre l'intensité et la longueur focale de lentille, nous pouvons aussi obtenir deux zones d'ionisation distinctes : une zone de filamentation caractérisée par une densité d'électrons de l'ordre de 10^{17} (électrons/cm³); cette zone est suivie par une zone de breakdown optique caractérisée par une densité d'électrons entre 10^{18} - 10^{20} (électrons/cm³).

5.1.2. Les rayons X et γ

Ce qui est particulier pour la radiation γ et X, c'est qu'un photon ne peut être responsable que d'un seul événement direct car il est détruit pendant l'interaction. Ce sont les électrons secondaires qui vont déposer le restant de l'énergie en faisant autant d'ionisations que leur énergie leur permette.

Prenons un cas classique du domaine de la radiobiologie : les γ du ^{60}Co . Au moment de sa désintégration, le ^{60}Co émet deux photons Gamma : 1.17324 MeV (à 99.91%) et 1.33250 MeV (à 99.9989%). À ces énergies, les photons font préférentiellement du Compton dans l'eau et ont un trajet moyen d'environ 10 cm. Le TEL de ces rayons γ est de 0.2 (keV/ μm). Nous rappelons que cette valeur représente le TEL moyen des électrons secondaires. Or, les électrons qui possèdent un TEL de 0.2 (keV/ μm) dans l'eau ont une énergie de l'ordre du MeV et ont un parcours moyen d'environ 0.4 cm. À la figure 2.4.1.2-2, nous avons le spectre d'énergie des électrons éjectés par effet Compton pour un γ de 1.2 MeV. On voit que le maximum se situe autour de 1 MeV. À la même figure nous avons aussi la probabilité que l'électron soit éjecté avec un angle quelconque. Nous voyons qu'une grande partie des électrons secondaires sont éjectés avec des grands angles. Les angles d'éjection les plus probables sont de 10° à 40° . On trouve expérimentalement pour le γ de ^{60}Co , dans l'eau neutre (pH = 7), un rendement primaire de $G_{e^-} = 2.65$ (moléc./100eV). Nous pouvons calculer le D pour un faisceau de γ de ^{60}Co en prenant l'angle $\theta = 40^\circ$: $D = 0.4 \sin(40) = 0.26$ (cm). Ce résultat grossier montre qu'un faisceau unidimensionnel de γ de ^{60}Co laisse une trace d'ionisation qui a un rayon de l'ordre du millimètre, ce qui est trois ordres de grandeur supérieure au rayon des filaments d'ionisation que nous avons obtenus à l'aide des impulsions laser fs à 790nm. Vérifions maintenant la condition 5.3-1 :

$$10^5 \pi = G_{e^-} (\text{élec./100eV}) \text{TEL} (\text{eV}/\mu\text{m}) / D^2 (\mu\text{m}^2)$$

$$10^5 \pi \gg (2.65 \times 2) / 6.76 \times 10^6$$

$$10^5 \pi \gg 7.8 \times 10^{-7}$$

Ce calcul a été fait seulement en prenant en compte un seul photon. Pour atteindre une densité volumique d'électrons solvatés de l'ordre de 10^5 élec./ μm^3 , nous devons ajuster l'intensité du faisceau γ autour de 10^{18} (photons $\text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-2}$) (où nous avons tenu compte de la durée de vie des électrons produits par ces moyens $\approx 1\mu\text{s}$). Notre conclusion est celle-ci : à cause de la grande diffusion latérale et du grand parcours moyen des électrons secondaires, il est difficile d'obtenir des densités d'ionisations volumiques semblables à celles qui ont été obtenues lors de nos expériences. La condition 5.1-1 n'est satisfaite qu'à de très grandes intensités.

Les neutrons se comportent un peu comme les photons parce qu'ils n'ont pas de charge. La différence c'est qu'un neutron peut être responsable d'une multitude d'événements directs. Comme nous l'avons dit antérieurement, les neutrons perdent leur énergie par des collisions avec les noyaux. Les électrons éjectés suite à ces collisions vont déposer le restant de l'énergie. La distribution de dose des neutrons de 25 MeV est presque identique à celle des γ du ^{60}Co . En radiobiologie, on utilise beaucoup les neutrons de 6-20 MeV.

6. Conclusion

À la section 2.1 nous avons vu qu'il est possible d'ioniser et de dissocier la matière à l'aide d'un faisceau de lumière laser. Les paramètres qui caractérisent le faisceau laser (longueur d'onde, intensité, polarisation, durée -dans le cas des impulsions laser) influencent le type de produits formés à la suite de la photoionisation et de la photodissociation ainsi que leur quantité et leur distribution spatiale. De surcroît, à la section 2.3, nous avons appris qu'en régime sub-picoseconde, et pour des longueurs d'ondes dans le visible et le IR-proche, il existe une plage d'intensité pour laquelle la photoionisation peut se faire de manière très homogène. Dans ces conditions, l'effet d'autofocalisation qui agit sur la propagation de l'impulsion laser est important pour comprendre la distribution spatiale de la charge engendrée. La théorie sur l'autofocalisation nous renseigne qu'il serait possible de produire des régions d'ionisation ayant une géométrie cylindrique contenant une distribution d'électrons solvatés constante sur toute leur longueur. Les conditions pour la photoionisation ne devraient pas varier dans la zone des filaments, sur la plage d'intensité $I_{af} - I_{Bdo}$. Cela veut dire que les rapports des quantités des divers produits photolytiques formés devrait rester constants, seulement les valeurs absolues devraient être affectées par le changement de l'intensité du faisceau ionisant.

Au chapitre 4, nous avons vu que nous pouvons mesurer directement et en temps réel la présence des électrons solvatés dans l'eau. Nous avons réussi à coupler nos

résultats expérimentaux spectroscopiques, portant sur la distribution des électrons solvatés le long de la trajectoire d'une impulsion laser fs en régime d'autofocalisation, aux résultats des expériences portant sur les effets optiques subis pendant la propagation de ce même type d'impulsion laser. Cela nous autorise à utiliser l'arsenal théorique développé en optique non linéaire pour expliquer et pour contrôler la photolyse dans le régime d'autofocalisation.

Comme résultat final, nous obtenons une méthode d'ionisation très souple qui produit des résultats fort intéressants, selon nous, pour la radiobiologie et la chimie des radiations. Cependant, pour qu'elle puisse être appliquée dans ces domaines, d'autres inconnues doivent être résolues. Nous devons, par exemple, connaître les rendements et la distribution spatiale de tous les produits importants, engendrés à la suite de la photodissociation directe ou indirecte; à titre d'exemple : e^-_{aq} , OH^{\bullet}_{aq} , OH^-_{aq} , H^{\bullet}_{aq} , H_2O_2 et autres. Il est aussi important de savoir comment la longueur d'onde et la durée de l'impulsion influencent les quantités relatives des produits photolytiques engendrés. Ces inconnues pourront être étudiées à l'aide des mesures spectroscopiques résolues dans le temps mais aussi en utilisant les méthodes de dosimétrie développées dans le cas de la radiolyse.

7. Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans le support de mon directeur de recherche Dr. Houde Daniel. Je tiens aussi à remercier Dr. Morris Denis, qui a mis à notre disposition son laboratoire. Dr. Claude Pépin a aussi apporté une contribution appréciable en me donnant les bons conseils aux bons moments. Je tiens à remercier à ces trois personnes en particulier, mais aussi à tous ceux qui ont apporté le sourire sur mon visage jour après jour, et qui m'ont aidé à surmonter les problèmes qui font naturellement partie de la vie d'un chercheur apprenti.

8. Liste de références

1. Y. R. Shen; *Self-Focusing : Experimental*; Progress in Quantum Electronics, vol. 4, p. 1-34, 1975
2. J. H. Marburger; *Self-Focusing : Theory*; Progress in Quantum Electronics, vol. 4, p. 35-110, 1975
3. Chengyin Wu, Yijia Xiong, Na Ji, Yong He, Zhen Gao et Fan'ao Kong; *Field Ionization of Aliphatic Ketones by Intense Femtosecond Laser*; J. Phys. Chem. A, vol. 105, p. 374-377, 2001
4. K Codling et L J Frasinski; *Dissociative ionization of small molecules in intense laser fields*; J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., vol. 26, p. 783-809, 1993
5. M. Protopapas, C. H. Keitel et P. L. Knight; *Atomic physics with super-high intensity lasers*; Rep. Prog. Phys., vol. 60, p. 389-486, 1997
6. T. Goulet et J.-P. Jay-Gerin; *On the reaction of hydrated electron with OH* and H₃O⁺. Analysis of photoionisation experiments*; J. Chem. Phys., vol. 96, no. 7, p. 5076-5087, 1992
7. W. Liu, O. Kosareva, I.S. Golubtsov, A. Iwasaki, A. Becker, V.P. Kandidov et S.L. Chin; *Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O*; Appl. Phys. B, vol. 76, p. 215-229, 2003
8. A. Bordeur, F. A. Ilkov et S. L. Chin; *Beam filamentation and the white light continuum divergence*; Optics Communications, vol. 129, p. 193-198, 1996
9. Q. Freng, J. V. Moloney, A. C. Newell, E. M. Wright, K. Cook, P. K. Kennedy, D. X. Hammer, B. A. Rockwell et C. R. Thompson; *Theory and Simulation on the Threshold of Water Breakdown Induced by Focused Ultrashort Laser Pulses*; IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 33, no.2, p. 127, 1997
10. A. Brodeur et S.L. Chin; *Ultrafast white-light continuum generation and self focusing in transparent condensed media*; Journal of Optical Society of America B, vol. 16, no. 4, p. 637-650, 1999
11. Eli Yablonovith et N. Bloembergen; *Avalanche Ionisation and the Limiting Diameter of Filaments Induced by Light Pulses in Transparent Media*; Physical Review Letters, vol. 29, no. 14, p. 907, 1972
12. S.L.Chin et S. Lagacé; *Generation of H₂, O₂, and H₂O₂ from water by the use of intense femtosecond laser pulses and the possibility of laser sterilization*; Applied Optics, vol. 35, no. 6, p. 907, 1996
13. S. Pommeret, F. Gobert, M. Mostafavi, I. Lampre, et J.-C. Mialocq; *Femtochemistry of the Hydrated Electron at Decimolar Concentration*; J. Phys. Chem. A, vol. 105, p. 11400-11406, 2001

14. L. V. Keldish; *Ionisation in the Field of a Strong Electromagnetic Wave*; Soviet Physics JETP, vol. 20, no. 5, 1965
15. A. Brodeur et S.L. Chin; *Band Gap Dependence of the ultrafast white-light continuum*; Physical Review Letters, vol. 80, no 20, p. 4406, 1998
16. E. Fiordilino et M. H Mittlemans; *Kinematics of multiphoton ionisation in a laser pulse*; J. Phys. B: At. Mol. Phys., vol. 18, p. 4425-4431, (1985)
17. C. L. Thomson, D. Madsen, S. R. Keiding, J. Thogersen et O. Christiansen; *Two-photon dissociation and ionization of liquid water studied by femtosecond transient absorption spectroscopy*; Journal of Chemical Physics, vol. 110, no. 7, p. 3453-3462, 1999
18. D. N. Nikogosyan, Alexander A. Oraevsky et Valery I. Rupasov; *Two photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation*; Chemical Physics, vol. 77, p. 131-143, 1983
19. D. M. Bartels et R. A. Crowell; *Photoionization Yield vs Energy in H₂O and D₂O*; J. Phys. Chem. A, vol. 104, p. 3349-3355, 2000
20. I. A. Al-Saidi; *Laser-beam profiles in liquid CS₂: direct evidence for self-focusing of a laser beam in CS₂*; J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 32, p. 874-875, 1999
21. D. Grischkowsky; *Self-focusing of light by potassium vapor*; Physical Review Letters, vol. 24, p. 866-869, 1970
22. C. Pépin, D. Houde, H. Remita, T. Goulet et J.-P. Jay-Gerin; *Génération de l'électron hydraté par absorption multiphotonique d'impulsions laser femtoseconde de 2 eV*; J. Chim. Phys., vol. 90, p. 745-753, 1993
23. C. Pepin, D. Houde, H. Remita, T. Goulet et J.-P. Jey-Gerin; *Evidence for resonance -enhanced multiphoton ionisation of liquid water using 2-eV laser light : Variation of hydrated electron absorbance with femtosecond pulse intensity*; Physical Review Letters, vol. 69, no. 23, p. 3389-3392, 1992
24. T. Goulet, C. Pepin, D. Houde et J.-P. Jay-Gerin; *On the relaxation Kinetics following the absorption of the light by solvated electron in polar liquids : roles of the continuous spectral shifts end of the stepwise transition*; Radiation Physics and Chemistry, vol. 54, p. 441-448, 1999

25. C Pépin, T. Goulet, D Houde et J.-P. Jey-Gerin; *Spectral characteristics of the weakly bounded electron species in methanol as determined from a hybrid solvation model*; J. Chem . Phys., vol. 93, p. 182-187, 1996
26. W. Liu, S. Petit, A. Becker, N. Aközbeke, C.M. Bowden et S.L. Chin; *Intensity clamping of a femtosecond laser pulse in condensed matter*; Optics Communications, vol. 202, p. 189–197, 2002
27. Y. E E-D Gamal; *The breakdown of molecular oxygen by brief pulses of laser radiation*; J. Phys. D; Appl. Phys. vol. 21, p. 1117-1120, 1988
28. P. Han et D. M. Bartels; *H atom reaction rates in solution measured by free induction decay attenuation*; Chemical Physics Letters, vol. 159, p. 538-542, 1989
29. M. U. Sander, K. Luther et J. Troe; *Excitation energy dependence of the photoionization of liquid water*; Journal of Physical Chemistry; vol. 97, no. 44, p. 11489-11492, 1993
30. T. Goulet, A. Bernas, C. Ferradini et J.-P. Jay-Gerin; *On the electronic structure of liquid water: conduction-band tail revealed by photoionization data*; Chemical Physics Letters, vol. 170, p. 492, 1990
31. A. Bernas, C. Ferradini et J.-P. Jay-Gerin; *On the electronic structure of liquid water: facts and reflections*; Chemical Physics, vol. 222, p. 151-160; 1997
32. L. J. Frasinski, J. Plumridge, J. H. Posthumus, K. Codling, P. F. Taday, E. J. Divall et A. J. Langley *Counterintuitive Alignment of H_2^+ in Intense Femtosecond Laser Fields*; Physical Review Letters, vol. 86, no. 12, p. 2541-2544, 2001
33. C. Cornaggia, J. Lavancier, D. Normand, J. Morellec. et H. X. Liu; *Intensity dependence of the multielectron dissociative ionization of N_2 at 305 and 610 nm*; Physical Review A, vol. 42, no 9, p. 5464-5472, 1990
34. P. K. Kennedy; *A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular Aqueous Media : Part I – Theory*; IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 31, no. 12, p. 2241-2249, 1995
35. P. K. Kennedy, S. A. Boppart, D. X. Hammer, B. A. Rockwell, G. D. Noojin, et W. P. Roach; *A First-Order Model for Computation of Laser-Induced Breakdown Thresholds in Ocular Aqueous Media : Part II – Comparison to Experiment*; IEEE Journal of Quantum Electronics, vol. 31, no. 12, p. 2250-2257, 1995

36. N. Bloembergen; *The influence of electron plasma formation on superbroadening in light filaments*; Optics Communications, vol. 8, no. 4, p. 285-288, 1973
37. E. Abraham, K. Minoshima et H. Matsumoto; *Femtosecond laser-induced breakdown in water: time-resolved shadow imaging and two-colour interferometric imaging*; Optics Communications, vol. 176, p. 441-452, 2000
38. W. Liu, O. Kosareva, I. S. Golubtsov, A. Iwasaki, A. Becker, V. P. Kandidov et S. L. Chin; *Random deflection of the white light beam during self-focusing and filamentation of a femtosecond laser pulse in water*; Applied Physics B, vol. 75, p. 595-599, 2002
39. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, et G. Mourou; *Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs*; Applied Physics Letters, vol. 64, no. 23, p. 3071-3073, 1994
40. Z. Lin, O. Willi et P. T. Rumsby; *Evidence for beam self-focusing in the corona of laser-irradiated spherical targets*; J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 14, L. 35-37, 1981
41. J.-P. Jay-Gerin et C. Ferradini; *Compilation of some physicochemical properties of solvated electrons in polar liquids*; J. Chim. Phys., vol. 91, p. 173-187, 1994
42. C. Pépin, T. Goulet, D. Houde et J.-P. Jay-Gerrin; *Femtosecond Kinetic Measurements of Excess Electrons in Methanol : Substantiation for a Hybrid Solvation Mechanism*; Journal of Physical Chemistry, vol. 98, no. 28, p. 7009-7013, 1994
43. C. Pépin, T. Goulet, D. Houde et J.-P. Jay-Gerin; *Observation of a Continuous Spectral Shift in the Solvation Kinetics of Electron in Neat Liquid Deuterated Water*; Journal of Physical Chemistry A, vol. 101, no. 24, p. 4351-4360, 1997
44. P. B. Corkum, N. H. Burnett et F. Brunel; *Above-Threshold Ionization in the Long-Wavelength Limit*; Physical Review Letters, vol. 62, no. 11, p. 1259-1262, 1989
45. M. Castillejo, M. Martin, et R. de Nalda, S. Couris et E. Koudoumas; *Anisotropic Distributions of Ion Fragments Produced by Dissociative Ionization of Halogenated Ethylenes in Intense Laser Fields*; J. Phys. Chem. A, vol. 106, no. 12, p. 2838-2843, 2002
46. J. M. Jung et J. Klein; *Spectres d'excitation de la photo-ionisation du méthanol et de l'éthanol en phase liquide*; J. Chim. Phys., vol. 93, p. 132-137, 1996

47. T. Goulet, A. Bernas, C. Ferradini et J.-P. Jay-Gerin; *On the electronic structure of liquid water: conduction-band tail revealed photoionisation data*; Chemical Physics Letters, vol. 170, no.5-6, p. 492-496, 1990
48. Anfrius Baltuska; *Hydrated Electron Dynamics Explored with 5-fs Optical Pulse*; Thèse de doctorat à l'Université de Groningen, 2000
49. V. V. Korobkin, A. M. Prokhorov, R. V. Serov et M. YA. Shchelev; *Self-focusing filaments as a result of the motion of focal points*; Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pis'ma, vol. 11, no. 3, p. 153-157, 1970;
50. M. M. T. Loy et Y. R. Shen; *Small-scale filaments in liquids and tracks of moving foci*; Physical Review Letters, vol. 22, p. 994-997, 1969
51. C. C. Wang; *Length-Dependent Threshold for Stimulated Raman Effect and Self-Focusing of Laser Beams in Liquids*; Physical Review Letters, vol.16, no. 9, p. 344, 1966
- C. C. Wang; *Nonlinear Susceptibility Constants and Self-Focusing of Optical Beams in Liquids*; Physical Review, vol.152, no. 1, p.149, 1966
- C. C. Wang; *Length Dependence of Stimulated Raman Effect in Benzene*; J. Appl. Phys., vol. 37, p. 1943, 1966
52. E. Garmire, R. Y. Chiao et C. H. Townes; *Dynamics and Characteristics of the Self-Trapping of Intense Light Beams*; Physical Review Letters, vol. 16, p. 347-349, 1966
53. J. H. Marburger et W. G. Wagner; *Self-focusing as a pulse sharpening mechanism*; IEEE Journal of Quantum Electronics (Corresp.), p. 415-416, 1967
54. M. M. T. Loy et Y. R. Shen; *Experimental study of small-scale filaments of light in liquids*; Physical Review Letters, vol. 25, no.19, p. 1333-1336, 1970
55. M. M. T. Loy et Y. R. Shen; *Correlation between backward stimulated Raman pulse and moving focus in liquids*; Appl. Phys. Lett., vol. 19, p. 285, 1971
56. **Titre** S. A. Akhmanov, A. P. Sukhorukov et R. V. Khokhlov, JETP 24, p. 198, 1966;
Titre V. A. Alashkevich, S. A. Akhmanov, A. P. Sukhorukov et A. M. Khachatryan, JETP Lett. 13, p. 36, 1971
57. G. K. L. Wong et Y. R. Shen; *Transient Self-Focusing in a Nematic Liquid Crystal in the Isotropic Phase*; Physical Review Letters, vol. 32, no. 10, p. 527-530, 1974

58. Y. R. Shen et Y. J. Shaham; *Self-focusing and stimulated Raman and Brillouin scattering*; Physical Review, vol. 163, no. 2, p. 224-231, 1967
59. M. Maier, G. Wendl et W. Kaiser; *Self-Focusing of laser light and interaction with stimulated scattering processes*; Physical Review Letters, vol. 24, no. 8, p. 352-355, 1970
60. O. Rahn et M. Maier; *Explanation of Limiting Diameters of the Self-Focusing of Light*; Physical Review Letters, vol. 29, no. 9, p. 558-561, 1972
61. P. L. Kelley; *Backward stimulated light scattering and the limiting diameters of self-focused light beams*; Physical Review A, vol. 8, no. 1, p. 315-318, 1973
62. O. Rahn et M. Maier; *Raman-limited beam diameters in the self-focusing of laser light*; Physical Review A, vol. 9, no. 3, p.1427-1437, 1974
63. W. L. Smith, P. Liu, et N. Bloembergen; *Superbroadening in H₂O and D₂O by self-focused picosecond pulses from a YAlG:Nd laser*; Physical Review A, vol. 15, no. 6, p. 2396-2403, 1977
64. J. Reintjes, R. L. Carman, et F. Shimizu; *Study of self-focusing and self-phase-modulation in the picosecond-time regime*; Physical Review A, vol. 8, no. 3, p. 1486-1503, 1973
65. J. K. Ranka, R. W. Schirmer et A. L. Gaeta; *Observation of Pulse Splitting in Nonlinear Dispersive Media*; Physical Review Letters, Vol. 77, no. 18, p. 3783-3786, 1996
66. A. A. Zozulya; *Propagation Dynamics of Intense Femtosecond Pulses: Multiple Splittings, Coalescence and Continuum Generation*; Physical Review Letters, vol. 82, no. 7, p. 1430-1433, 1999
67. A. Modena, Z. Najmudln, A.E. Dangor, C.E. Clayton, K.A. Marsh, C. Joshi, V. Malka, C.B. Darrow, C. Danson, D. Neely et F.N. Walsh; *Electron acceleration from the breaking of relativistic plasma waves*; Nature, vol. 377, no. 6550, p. 606-608, 1995
- D. Umstadter, S.-Y. Chen, A. Maksimchuk, G. Mourou et R. Wagner; *Nonlinear optics in relativistic plasmas and laser wake field acceleration of electrons*; Science, vol. 273, no. 5274, p 472-475, 1996
68. C. Ferradini et J.-P. Jay-Gerin; *La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité*; Can. J. Chem., vol. 77, p. 1542-1575, 1999
69. C. Ferradini et J. Pucheault; *Biologie de l'action des Rayonnements Ionisants*; Masson; 1983

70. V. Cobut, Y. Frongillo, J.P. Patau, T. Goulet, M.-J Fraser et J.-P. Jay-Jérin; *Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water -I physical and physicochemical aspects*; Radiat. Phys. Chem., vol. 51, no. 3, p. 229-243, 1998
71. Y. Frongillo, T. Goulet, M.-J Fraser, V. Cobut, J.P. Patau et J.-P. Jay-Jérin; *Monte Carlo simulation of fast electron and proton tracks in liquid water -II nonhomogeneous chemistry*; Radiat. Phys. Chem., vol. 51, no. 3, p. 245-254, 1998
72. N.P. Lockyer et J.C. Vickerman; *Single photon and femtosecond multiphoton ionisation of the dipeptide valyl-valine*; International Journal of Mass Spectrometry, vol. 197 p. 197-209, 2000
73. P. Gibbon et E. F. Orster; *Short-pulse laser-plasma interactions*; Plasma Phys. Control. Fusion, vol. 38, p. 769-793, 1996
74. A. Talebpour, J. Yang et S.L. Chin; *Semi-empirical model for the rate of tunnel ionization of N₂ and O₂ molecule in an intense Ti:sapphire laser pulse* ; Optics Communications, vol. 163, p. 29-32, 1999
75. S.L. Chin, S. Petit, W. Liu, A. Iwasaki, M.-C. Nadeau, V.P. Kandidov, O.G. Kosareva et K. Yu. Andrianov; *Interference of transverse rings in multifilamentation of powerful femtosecond laser pulses in air*; Optics Communications, vol. 210, p. 329-341, 2002
76. P. Lallemand et N. Bloembergen; *Self-Focusing of laser beams and stimulated Raman gain in liquids*; Physical Review Letters, vol. 15, no. 26, p. 1010-1012, 1965
77. M. Barette; Notes de cours RBL 714; Université de Sherbrooke, Département de radiobiologie et Médecine Nucléaire, hiver 2001