

Table des matières

| | |
|---|-----|
| Table des matières | 2 |
| Table des illustrations..... | 5 |
| Table des tableaux..... | 11 |
| | |
| Chapitre 1. Environnement et enjeux de ce travail | 21 |
| I) Généralités sur la pollution par métaux lourds des sols | 21 |
| a) Spécificité de la pollution des sols par les métaux lourds..... | 23 |
| b) Toxicologie et écotoxicité des métaux lourds | 25 |
| c) Contexte règlementaire | 27 |
| II) Présentation générale de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) | 32 |
| a) Principes généraux de la méthode LIBS | 35 |
| b) Atouts et limites actuelles de la méthode..... | 46 |
| III) L'analyse LIBS sans calibration | 49 |
| a) Hypothèses physiques de travail..... | 50 |
| b) Organigramme simplifié d'utilisation de la technique | 52 |
| c) Etat de l'art de la spectroscopie LIBS sans calibration | 57 |
| Bibliographie du chapitre 1 | 62 |
| | |
| Chapitre 2. Analyse expérimentale de spectres par la méthode LIBS sans étalonnage. | 70 |
| I) Application de la CF-LIBS à des échantillons binaires | 71 |
| a) Analyse d'un minéral simple : la Halite – NaCl..... | 72 |
| b) Analyse d'un échantillon de fluorine (CaF ₂) | 84 |
| II) Application de la CF-LIBS à des matrices complexes..... | 89 |
| a) Analyse d'un échantillon de spéléothème | 90 |
| b) Analyse d'un échantillon de sol pollué..... | 98 |
| c) Analyse d'un alliage certifié par un algorithme plus élaboré..... | 104 |
| III) Premiers enseignements à tirer des analyses quantitatives..... | 110 |
| a) Conclusions préliminaires concernant la LIBS sans étalonnage..... | 110 |
| b) Considérations sur la qualité des données atomiques nécessaires à la calibration-free LIBS.. | 112 |

| | |
|---|-----|
| IV) Etat de l'art d'autres spectroscopies LIBS sans calibration prometteuses | 114 |
| V) Conclusions du chapitre | 117 |
| Bibliographie du chapitre 2 | 119 |
| | |
| Chapitre 3. Analyse théorique de l'émission de plasmas LIBS..... | 124 |
| I) Généralités physiques sur les plasmas LIBS | 124 |
| a) Mécanismes de génération du plasma | 125 |
| b) Considérations sur la fragmentation du milieu..... | 126 |
| c) Les paramètres physiques d'importance : | 127 |
| II) Principes généraux de spectroscopie des plasmas : | 130 |
| a) Typologies du rayonnement d'un plasma..... | 130 |
| b) Exploitation du rayonnement d'un plasma..... | 132 |
| c) Analyse de méthodes communes de traitement du signal en CF-LIBS..... | 138 |
| III) Techniques de modélisation de l'émissivité d'un plasma | 142 |
| a) Les modèles Collisionnels-Radiatifs et leur application au LIBS :..... | 142 |
| b) Les types d'équilibre collisionnels-radiatifs rencontrés:..... | 148 |
| c) Description du modèle collisionnel-radiatif élaboré:..... | 155 |
| d) Résultats du modèle collisionnel-radiatif élaboré: | 164 |
| IV) Conclusions de ce chapitre..... | 184 |
| Bibliographie du chapitre 3 | 186 |
| | |
| Chapitre 4. Validation du modèle collisionnel radiatif : Expérience de diffusion Thomson sur des plasmas LIBS | 194 |
| I) Principes théoriques de la technique..... | 198 |
| a) Diffusion Thomson par un électron unique | 199 |
| b) Extension au cas d'un plasma..... | 203 |
| II) Descriptif du montage expérimental | 207 |
| III) Application à l'étude de plasmas induits par laser..... | 210 |
| a) Calibration de l'expérience et résultats dans l'air..... | 210 |
| b) Résultats dans l'argon – Comparaison avec une analyse OES | 215 |
| IV) Discussion des résultats expérimentaux | 221 |
| a) Cas du plasma d'air..... | 221 |
| b) Analyse des résultats obtenus dans l'argon..... | 225 |

| | |
|---|-----|
| V) Discussion sur la performance du diagnostic Thomson | 231 |
| a) Etude expérimentale du chauffage du plasma par le faisceau sonde..... | 231 |
| b) Estimation de l'incertitude de détermination des paramètres plasma par diffusion Thomson | 236 |
| c) Stratégies d'optimisation du signal d'acquisition | 240 |
| VI) Utilisation potentielle du diagnostic Thomson en LIBS..... | 242 |
| Bibliographie du chapitre 4 | 246 |
| | |
| Conclusions de ce travail..... | 252 |

Table des illustrations

| | |
|---|----|
| Figure 1.1 : Schéma illustrant les corrélations (flèches noires) chimiques, structurelles, ou biologiques pouvant exister entre les différents types d'agents présents dans les sols..... | 22 |
| Figure 1.2 : Organisation spatio-temporelle des agents structurels des sols | 22 |
| Figure 1.3 : Principe schématique de la spectrométrie de flamme. | 33 |
| Figure 1.4 : Schéma de principe d'une torche à plasma couplé par induction (ICP).. | 34 |
| Figure 1.5 : Montage typique d'une expérience LIBS..... | 36 |
| Figure 1.6 : Spectre d'émission d'un plasma de fluorine (CaF_2)..... | 37 |
| Figure 1.7 : Spectre de pyrite de fer (FeS_2) | 38 |
| Figure 1.8 : Graphe de Boltzmann obtenu sur un alliage certifié à partir de raies atomiques associées au fer, chrome, nickel, manganèse et cobalt..... | 54 |
| Figure 1.9 : Graphe de Saha-Boltzmann obtenu dans l'analyse du même alliage que précédemment..... | 56 |
| | |
| Figure 2.1 : Spectre de NaCl obtenu avec l'instrumentation utilisée à Bordeaux. | 73 |
| Figure 2.2 : Montage expérimental utilisé lors de nos expériences conjointes au laboratoire LP3. | 75 |
| Figure 2.3 : Evolution temporelle de la raie de chlore neutre à 837,6 nm dans un plasma de NaCl ablaté sous air à pression atmosphérique à différents instants. | 75 |
| Figure 2.4 : Evolution temporelle de la raie de chlore une fois ionisé à 479,46 nm dans un plasma de NaCl généré sous air à pression atmosphérique | 76 |
| Figure 2.5 : Emission du plasma relevée entre 836 nm et 840 nm (raie de Cl I à 837,6 nm) pour un panache d'ablation généré sous argon à 5 millibars.. | 77 |
| Figure 2.6 : Emission du plasma relevée entre 478,5 nm et 481 nm (raie de Cl I à 479,45 nm) pour un panache d'ablation généré sous argon à 5 millibars..... | 77 |
| Figure 2.7 : Graphiques de Boltzmann obtenus dans le cas d'un échantillon de NaCl ablaté dans 5 mbar d'argon à des délais de (a) 100 ns (50 ns d'intégration) et (b) 150 ns (50 ns de temps de porte). | 80 |

| | |
|---|-----|
| Figure 2.8 : Graphiques de Boltzmann obtenus dans le cas d'un échantillon de NaCl ablaté dans 5 mbar d'argon à 300 ns et 150 ns de temps de porte. | 81 |
| Figure 2.9 : Graphe de Saha-Boltzmann pour des paramètres de 100 – 50 ns représentant deux situations pour lesquelles le rapport trouvé de concentrations est correct au final. | 83 |
| Figure 2.10 : Spectre de CaF ₂ obtenu avec l'instrumentation utilisée à Bordeaux..... | 85 |
| Figure 2.11 : Evolution temporelle de la raie de fluor neutre (F I) à 685,7 nm dans un plasma de CaF ₂ ablaté sous air à pression atmosphérique. | 86 |
| Figure 2.12 : Evolution temporelle de la raie de fluor neutre (F I) à 685,7 nm dans un plasma de CaF ₂ ablaté sous 5 millibars d'argon.. | 86 |
| Figure 2.13 : Figure analogue à la Figure 2.9, mais pour l'évolution temporelle du triplet de raies de F II à 350,15 – 350,31 et 350,56 nm dans un plasma de CaF ₂ ablaté sous 5 millibars d'argon. | 87 |
| Figure 2.14 : Graphique de Saha-Boltzmann obtenu dans le cas d'un échantillon de CaF ₂ ablaté dans 5 mbar d'argon à 200 ns et 50 ns de temps de porte.. | 87 |
| Figure 2.15 : Spectre moléculaire de la bande A ² Π → X ² Σ ⁺ de CaF [21] émise par un plasma de CaF ₂ généré sous 5 millibars d'argon..... | 89 |
| Figure 2.16 : Portion de spectre de spéléothème enregistré dans les conditions évoquées dans le texte.. | 91 |
| Figure 2.17 : Graphique de Saha-Boltzmann dépeignant toutes les transitions élémentaires utilisées dans l'analyse quantitative.. | 92 |
| Figure 2.18 : Différence de tendance notée entre le groupe de transitions retenues au CPMOH (en bleu) et au LASIM (en rouge). | 93 |
| Figure 2.19 : Illustration de l'absence de raies importantes de fer entre 344 et 344,5 nm, mais présentes dans un spectre d'acier | 95 |
| Figure 2.20 : Exemple de traitement du triplet à 777 nm de l'oxygène neutre dans un logiciel commercial (Igor Pro, version 6.04). | 96 |
| Figure 2.21 : Spectre d'émission du sol pollué LCT1 entre 240 nm et 790 nm, pris à l'aide du spectromètre Mechelle (Andor Technologies). | 99 |
| Figure 2.22 : Graphique de Saha-Boltzmann obtenu dans le cadre du traitement de l'émission d'un plasma généré sur un sol pollué. | 100 |
| Figure 2.23 : Graphe de Saha-Boltzmann traitant de l'émission d'un plasma d'acier certifié..... | 105 |
| Figure 2.24 : Graphique de Saha-Boltzmann multi-élémentaire regroupant toutes les transitions des éléments métalliques listées dans la Figure 2.23..... | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figure 2.25 : Graphique de Saha-Boltzmann issu de l'intégration dans le calcul de la température trouvée en Figure 2.21..... | 109 |
| Figure 3.1 : Schéma récapitulant les différentes échelles de temps associées à l'ablation femtoseconde et nanoseconde..... | 126 |
| Figure 3.2 : Exemple de raies moléculaires de type « swan » de la molécule de C ₂ prises à divers instants (en μs) après la création d'un plasma de graphite dans une atmosphère d'azote de 30 mTorr avec un temps de porte de 1 μs..... | 131 |
| Figure 3.3 : Profils temporels (indicatifs en intensité) associés à une ablation laser nanoseconde à des fluences laser situés dans la gamme de quelques dizaines de GW.cm ⁻² | 132 |
| Figure 3.4 : Figure adaptée de la page 253 de [17] décrivant les effets croissants du phénomène d'auto-absorption sur le profil d'une raie..... | 136 |
| Figure 3.5 : Phénomène d'auto-réversion de raie..... | 136 |
| Figure 3.6 : Spectre d'acier obtenu par intégration du signal LIBS issu de 1000 tirs lasers suivant un délai de 1,5 μs et 300 ns de temps d'accumulation..... | 137 |
| Figure 3.7 : Figure tirée de [33], présentant la distribution de densité électronique (a), de température électronique (b) et de fraction d'ionisation (c) dans un plasma induit par laser tel que vu dans une acquisition avec comme paramètres T _{porte} = 3 μs et T _{délai} = 500 ns..... | 137 |
| Figure 3.8 : Illustration de la déformation de raies de fer I dues à l'inhomogénéité du plasma..... | 138 |
| Figure 3.9 : Organigramme du modèle collisionnel-radiatif..... | 158 |
| Figure 3.10 : Comparaison ETL / CR de la répartition énergétique des niveaux atomiques d'Al I, II et III pour n _e = 5.10 ¹⁵ cm ⁻³ et T _e = 1 eV..... | 165 |
| Figure 3.11 : Distribution des états excités d'Al I et Al II à une température de 1 eV en fonction de la densité électronique du plasma LIBS..... | 166 |
| Figure 3.12 : Influence de la température sur la distribution (marqueurs) des états excités d'Al neutre, pour une densité électronique fixée de 10 ¹⁶ cm ⁻³ | 167 |
| Figure 3.13 : Evolution de l'écart à l'ETL des populations correspondant aux niveaux fondamentaux d'Al II, de Cd II, et d'Ar II en fonction de la densité du plasma à une température fixée de 1 eV..... | 169 |
| Figure 3.14 : Dépendance en température de la densité critique au-delà de laquelle l'ETL est susceptible de s'imposer..... | 170 |
| Figure 3.15 : Comparaison identique à celle de la Figure 3.15 mais pour l'ion Al II..... | 171 |
| Figure 3.16 : Evolution en n _e (courbe bleue) et T _e (courbe rouge) rapportée dans [62] d'un plasma d'aluminium..... | 174 |

| | |
|---|-----|
| Figure 3.17 : Evolution du degré d'ionisation moyen au cours du temps pour un plasma d'aluminium correspondant à la figure 3.16. | 175 |
| Figure 3.18 : Graphe de Boltzmann simulé en sortie du modèle pour 27 niveaux d'aluminium neutre.... | 178 |
| Figure 3.19 : Evolution en fonction de la température électronique de l'écart relatif à T_e de la température d'excitation trouvée par diagramme de Boltzmann. | 179 |
| Figure 3.20 : Ecart relatif existant entre T_{exc} et T_e en fonction de T_e dans le cas d'un diagramme de Boltzmann complet, ou uniquement basé sur 7 niveaux d'intérêt spectroscopique | 180 |
| Figure 3.21 : Exemple de calcul d'évolution du degré d'ionisation moyen du plasma en fonction du temps, suivant une prédiction CR avec auto-ionisation, sans auto-ionisation, et à l'ETL..... | 183 |
| Figure 3.22 : Même graphique que présenté en Figure 3.22, mais à des délais supérieurs à 1 μ s. | 184 |
| | |
| Figure 4.1 : Schéma représentant l'interaction d'une onde électromagnétique plane incidente diffusant sur électron et détectée en R sous la forme d'une onde plane | 199 |
| Figure 4.2 : Diagramme d'émission du dipôle rayonnant en diffusion Thomson. | 201 |
| Figure 4.3 : Relation géométrique existant pour les vecteurs d'ondes entre la perturbation électronique (noir), le laser sonde (rouge), et sa diffusion sur l'électron libre (vert). | 202 |
| Figure 4.4 : Exemple d'évolution de la fonction de distribution décrite par l'équation (23) (normalisée en fréquence, avec en abscisse $x=\omega/(k.v_e)$) en fonction de la valeur du paramètre de Salpeter $\alpha=1/k.\lambda_{De}$... | 205 |
| Figure 4.5 : Schéma de principe de l'expérience de diffusion Thomson montée au laboratoire GREMI de Bourges..... | 208 |
| Figure 4.6 : Photographie du montage expérimental utilisé à Bourges..... | 208 |
| Figure 4.7 : Exemple d'images enregistrées afin d'évaluer la stabilité du plasma d'air formé au point focal de l'échantillon. | 211 |
| Figure 4.8 : Type de spectre rencontré lors de l'obtention (cf. paramètres dans le texte) d'un signal de diffusion Thomson, ici à 527 et 537 nm. | 212 |
| Figure 4.9 : Images du plasma d'air prises à différents délais avec des temps de pose de 10 ns (< 100 ns) et 25 ns (> 100 ns) | 213 |
| Figure 4.10 : Emissivité (u.a) du plasma en fonction du temps telle que mesurée pour le pixel central qui compte à chaque délai parmi les plus intenses du plasma. | 213 |
| Figure 4.11 : Spectres de diffusion Thomson obtenus dans l'air à différents délais. | 214 |

| | |
|--|-----|
| Figure 4.12 : Evolution de la densité électronique (gauche, en cm^{-3}) et de la température électronique du plasma (droite, en milliers de K) selon les données indiquées en Figure 4.11. | 215 |
| Figure 4.13 : Emissivité du plasma dans le proche infrarouge enregistrée à un délai de 500 ns pendant 1 μs | 216 |
| Figure 4.14 : Images du plasma enregistrées à différents délais (à gauche) pour des temps de pose de 25 ns ($< 1 \mu\text{s}$) et de 50 ns ($> 1 \mu\text{s}$). | 216 |
| Figure 4.15 : Evolution du plasma au cours du temps avec le comportement complet à gauche, et un zoom sur la première microseconde de la dynamique à droite. | 217 |
| Figure 4.16 : Evolution de la densité électronique (gauche, en m^{-3}) et de la température électronique du plasma d'argon (droite, en milliers de K) selon les données indiquées en Figure 4.15..... | 218 |
| Figure 4.17 : Exemple de spectre brut (à gauche) enregistré pour un délai de 500 ns et un temps de pose de 25 ns avec le logiciel Winspec, les coupes longitudinales et transversales indiquées en bas et sur le côté se faisant le long du repère vert..... | 219 |
| Figure 4.18 : Graphes de Boltzmann réalisés à un délai de 500 ns après le passage du laser créant le plasma..... | 221 |
| Figure 4.19 : Evolution de la densité électronique du plasma durant la première microseconde d'expansion, comparée à la densité critique prévue par le critère de Mac Whirter..... | 222 |
| Figure 4.20 : Evolution rapportée dans [48] de la température d'un plasma d'air généré par des impulsions laser à 532 nm de diverses énergies. | 224 |
| Figure 4.21 : Evolution de la densité électronique du plasma d'argon durant toute sa durée d'émission, comparée à la densité critique prévue par le critère de Mac Whirter. | 226 |
| Figure 4.22 : Evolution temporelle rapportée dans [52] de la température électronique d'un plasma d'argon induit par laser à $100 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, et mesurée par spectroscopie LIBS..... | 228 |
| Figure 4.23 : Méthodes de mesures de la température électronique du plasma en diffusion Thomson. a) Régression linéaire à la puissance laser nulle, présentée dans [55]. b) Méthode de résolution envisagée par Murphy [58] pour dériver ces mêmes quantités. | 232 |
| Figure 4.24 : Exemple de suivi en temps du chauffage du plasma par l'impulsion d'un laser Nd : YAG délivrant 50 mJ à 532 nm, pour un délai de 400 ns. | 234 |
| Figure 4.25 : Exemples de suivis intra-impulsion des paramètres physiques du plasma pour trois délais différents..... | 235 |
| Figure 4.26 : Mêmes données que celles présentées en Figure 4.24 mais pour un délai de 200 ns..... | 235 |
| Figure 4.27 : Spectres d'émission du plasma d'argon à 400 ns de délai après le tir laser. | 237 |

Figure 4.28 : Illustration de la différence des dynamiques d'évolution constatées pour la densité électronique du plasma (gauche, en m^{-3}), et pour sa température (droite, en K) suivant que l'on analyse la partie gauche (rouge) du spectre Thomson ou sa partie droite (noir). 238

Figure 4.29 : Exemples d'ajustement spectraux réalisés sur des données expérimentales de diffusion Thomson à différents délais. 239

Figure 4.30 : Evaluation des incertitudes pesant sur la mesure de T_e (K) et N_e (m^{-3}) représentée par 18 expériences consécutives de diffusion Thomson à 400 ns dans l'air..... 239

Figure 4.31 : Images du plasma prises à différents délais pour un échantillon d'aluminium ablaté sous air à pression atmosphérique. 243

Figure 4.32 : Figure de diffusion Thomson trouvée pour ce plasma à 1 μs de délai et pour 8 ns de temps de porte..... 244

Table des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1-1 : Typologies des espèces chimiques présentes dans les diverses phases du sol.. | 24 |
| Tableau 1-2 : Effets biologiques déclenchés par la présence (ou l'excès) d'ETM dans l'organisme humain. Tableau extrait de [13]. | 26 |
| Tableau 1-3 : Teneurs naturelles moyennes en ETM relevées dans la lithosphère, et valeurs extrêmes naturelles relevées à certains endroits du globe. | 30 |
| Tableau 1-4 : Valeurs de Définition de Source Sol (VDSS) et Valeurs Constat d'Impact établies pour des sols dans la référence [26]. | 31 |
| | |
| Tableau 2-1 : Longueurs d'onde d'apparition des raies les plus intenses du chlore neutre (Cl I) et une fois ionisé (Cl II). | 74 |
| Tableau 2-2 : Récapitulatif des raies utilisées dans l'analyse quantitative d'un plasma de NaCl généré dans de l'argon à 5 mbar. | 79 |
| Tableau 2-3 : Résultats d'une analyse quantitative menée en CF-LIBS pour un échantillon de NaCl à différents délais. | 82 |
| Tableau 2-4 : Concentrations atomiques calculées au sein du plasma généré sur un spéléothème à l'aide de la méthode CF-LIBS. | 94 |
| Tableau 2-5 : Comparaison finale entre les résultats tirés de l'étude du LASIM, du CPMOH, et de ceux présents dans la littérature dévolue à ce sujet [31]. | 97 |
| Tableau 2-6 : Concentration élémentaire relevée dans le sol pollué LCT1 pour 13 éléments constitutifs différents. | 103 |
| Tableau 2-7 : Compositions massiques (en %) des éléments composant les alliages de référence C1-C10.. | 105 |
| Tableau 2-8 : Comparaison entre les concentrations atomiques certifiées de l'alliage et celles obtenues déduites de l'expérience. | 109 |

Tableau 3-1 : Comparaison des températures d'excitation trouvée pour un plasma stationnaire et homogène d'aluminium dont les caractéristiques (n_e , T_e) se trouvent en Figure 3.10 165

Tableau 3-2 : Comparaison d'un rapport de raies issu d'une mesure intégrée en temps avec les mêmes quantités instantanées prévues par le modèle..... 177

Tableau 4-1 : Paramètres atomiques liés aux raies d'Ar II exploitées dans cette étude de spectroscopie d'émission optique..... 220

Le crépuscule de la raison engendre des monstres

Georges Bernanos

A mes parents.

A Cécile.

Remerciements

L'exercice de la formulation de remerciements est un exercice toujours ô combien délicat tant les personnages traversant 3 années de travail sont nombreux et estimables et la place qui devrait être raisonnablement dévolue à leur énumération par trop limitée. En conséquence, que toutes les personnes non citées ici ne voient donc pas malice à voir ma pauvre mémoire me jouer des tours et qu'elles reçoivent ainsi les justes louanges auxquelles elles ont droit !

Mes remerciements iront tout d'abord à mes encadrants de thèse, inlassables et inextinguibles sources de discussions et d'idées, et tout particulièrement à toi Bruno pour le temps que tu as su dégager à mon encadrement malgré un calendrier parfois compliqué à gérer. Je tiens à saluer ici ce que nombre de tes étudiants n'ont par ailleurs pas manqué de souligner : ta rigueur d'analyse, ta nécessaire part de critiques et d'esprit critique qui doit caractériser toute tâche scientifique, ta grande chaleur humaine et surtout tes éclats de rire ... sonores. A cela j'ajouterais ta patience et ton écoute dont tu as toujours su faire preuve et qui font partie intégrante d'un humanisme dont je tiens à mentionner ici les vertus et dont j'espère m'inspirer par la suite. En particulier sur ces derniers points, tu as mes plus profonds remerciements.

Viens ensuite ton tour de Lionel, volcan corse inépuisable et surtout intarissable ! Non content ici de saluer tes qualités humaines, je t'avoue avoir été favorablement inspiré par ton esprit formidablement fécond et entoushiaste qui font à la fois ta force et ta noblesse en tant que scientifique. Je te remercie de m'avoir accompagné sur ce chemin de la vie à la fois scientifique et personnelle que fut cette thèse et de ton soutien sans faille au gré des aléas qui n'ont inévitablement pas manqué de ponctuer ce travail.

Merci enfin à toi Karine et à toi Stéphane de la confiance que vous avez mis dans mon travail, quand bien même celui-ci a fini par ne pas se situer pleinement dans la droite lignée du cahier des charges qui avait été initialement fixé. Ce travail vous est aussi dédié et j'espère que vous saurez réussir à orienter à l'avenir les développements scientifiques de cette prometteuse technique, mais de cette turbulente communauté qu'est la LIBS.

J'ai déjà abordé les cas particuliers de certains membres du jury qui a pu évaluer ce travail, mais je tiens encore une fois à m'incliner devant eux ainsi que devant leurs collègues d'un jour. Merci à Vladimir Tikhonchuk d'avoir accepté d'être le président de ma longue soutenance de thèse, et également à Arnaud Bultel et à Alexandre Semerok d'avoir souffert mon style « ampoulé » pendant 250 pages et pour l'exhaustivité de leurs remarques et objections. Enfin, étant extrêmement touché et honoré d'avoir pu recevoir l'avis d'un des piliers de la recherche en spectroscopie sur plasma induit par laser, il m'est impossible d'oublier ici Carlos Aragon pour avoir consenti à évaluer mon travail qui plus est dans une version en français.

Je ne saurais bien entendu oublier Olivier Peyrusse, ni même Krystof Dzierzega et Stéphane Pellerin pour m'avoir initié aux arcanes parfois ésotériques de la simulation et du diagnostic des plasmas LIBS. Olivier, je travaillerais à ne pas oublier ta grande compétence et ton soutien dans la construction de ce satané

modèle d'émission qui n'aura certes pas arraché que des résultats ! Ta bonne humeur et ton humour grinçant m'ont plu et j'espère de tout cœur retravailler un jour avec toi. Cette remarque vaut également pour toi Stéphane et toi Krystzof dont l'hospitalité (respectivement à Bourges et à Cracovie) et l'énergie communicative m'ont permis de découvrir de nouveaux horizons et de découvrir un aspect passionnant des plasmas LIBS. Soyez donc ici pleinement salués pour vos qualités scientifiques et humaines, vous ainsi que votre entourage berruyer (Nadia, Flavien, Emmanuelle, Alexandre, Emilie, Boris, et tout le personnel de la fac de Bourges (mention spéciale à Gilbert aka Gilbonfac !) ou cracovien (bien sûr les inévitables Agata et Michal, mais aussi Bartek dont j'attends plus de détails sur l'histoire géologique de Cracovie, ainsi que tout le groupe du Zaklad Fotoniky de Krakow). Ah les virées nocturnes au Printemps ou à Nawojka !

Merci également à toute la joyeuse équipe des SLAMers, permanents comme non permanents, qui ont agrémenté efficacement et parfois avec beaucoup d'énergie mon passage au CPMOH. Jean-Christophe et Patrick j'espère que nous pourrons finir nos discussions parfois passionnées dans un proche avenir, j'espère encore atteindre votre degré de maîtrise encyclopédique et partager votre passion pour cette magnifique activité qu'est la recherche scientifique ! Inka merci également pour ta gentillesse et ta disponibilité. Ta passion pour les tubes teutons et les épisodes de « Dora » de tes enfants sont également à rajouter à ton crédit ! Yannick, je n'ai malheureusement pu te cotoyer que peu de temps, mais je tiens à saluer néanmoins tes grandes qualités de pédagogie et ton affabilité.

Enfin, last but not least, je tiens à remercier tout le personnel de l'ex-CPMOH, désormais LOMA pour l'aide précieuse et la grande complicité qui a caractérisé mes relations avec nombre d'entre eux. D'infinis remerciements donc pêle mêle à Annie, Bernadette, Fabien, Hassan, Isabelle, Laurette, Jacky, Philippe (x2 !), et « Richy – Rick » Richard l'informaticien aux inénarrables pulls tricotés par « môman », mais également tous les autres ici non cités.

Cécile enfin, tu as ma gratitude pour ces moments passés ensemble. Je te sais gré d'avoir enduré à maintes reprises avec moi les moments difficiles comme les petites et grandes joies vécues à deux. Ce manuscrit t'est dédié, toi qui as été mon équilibre durant toutes ces années.

Introduction

Les relations qu'entretient l'homme avec la biosphère ont plusieurs fois changé de nature au cours des derniers millénaires, cette dernière bouleversant régulièrement la résilience du milieu naturel à l'activité d'un animal aussi turbulent que l'être humain. En particulier la connexion ancienne liant l'être humain avec son milieu le plus familier : le sol, a toujours dominé la vie pratique de l'homme (*humanus* mot latin signifiant humain provenant par ailleurs de la racine *humus* associé aux concepts terrestres), milieu dont il tire l'essentiel de sa subsistance.

D'une relation quasi entièrement utilitaire à l'époque où nombre de nos ancêtres était encore groupés au sein de communautés de chasseurs cueilleurs, le milieu des sols à progressivement vu son rôle bouleversé par l'invention d'une agriculture vivrière mettant à profit la raison humaine afin de favoriser artificiellement la production de telle ou telle denrée profitable à la communauté. L'influence exercée par la présence de l'humain s'est encore accrue depuis la période moderne avec l'apparition d'activités de transformations de biens de plus en plus élaborées, l'augmentation des rendements à la fois agricoles et industriels démultipliant parallèlement les quantités cultivées ou manufacturées. Cette explosion productiviste a rencontré ses premiers hoquets dans les années soixante-dix où, succession de chocs notamment pétroliers aidant, la prise de conscience et la réflexion concernant la durabilité écologique de notre mode de vie commencèrent à s'imposer dans les esprits, réactivant par la même des considérations pratiques ayant disparu depuis plusieurs siècles. Pourtant, s'il est impossible de nier aujourd'hui l'émancipation de la volonté citoyenne et politique, force est de constater que les sols demeurent des milieux ne bénéficiant pas d'un arsenal légal à la hauteur de ceux qu'on peut rencontrer dans les domaines liés aux pollutions des milieux aériens ou aquatiques.

La pollution des sites et des sols, par des impuretés d'origine humaine (anthropiques) comme les métaux lourds notamment, représente pourtant un risque important de santé publique, en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. En France, pays fortement urbanisé et industrialisé, les sols sont un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme. Pour cette raison et malgré une législation minimale sur le sujet, il a été jugé bon par les pouvoirs publics de mettre en place des procédés d'évaluation de cette pollution ainsi que des structures chargées de suivre les évolutions attendues aux milieux terrestres et de réaliser des études pédologiques¹ et édaphologiques² à leur endroit. C'est notamment une des missions du BRGM (anciennement Bureau de Recherches Géologiques et Minières), organisme public dont l'investissement dans les thématiques de recherche permettant de tester et de valider des approches analytiques innovantes à destination des sols pollués est un des domaines d'intervention prioritaires.

Les sols pollués constituent en effet un enjeu scientifique majeur de par leur complexité d'analyse impliquant des matrices pluri-élémentaires recelant parfois jusqu'à plus d'une trentaine de composés en son sein, et de par leur nature physico-chimique protéiforme imposant de bien connaître la classification exacte du sol pour pouvoir en déduire les impuretés les plus susceptibles d'être rencontrées, outre celles générées par l'activité humaine. Ces défis analytiques sont dans le cas des métaux lourds, actuellement traités par le biais de techniques comme l'ICP-MS ou l'ICP-AES, techniques très sensibles (jusqu'à des

¹ Géoscience traitant de la formation et de l'évolution des sols.

² Géoscience dont le but est l'étude des sols en tant qu'habitat naturel pour les végétaux.

concentrations de l'ordre du ppb) et assez spécifiques (grâce à des logiciels permettant d'éviter de nombreuses interférences élémentaires), mais très coûteuses en temps d'analyse (de l'ordre de l'heure), de complexité (liée à la préparation de l'échantillon et à la maîtrise du milieu d'analyse) et de coût de la mesure.

Si on les compare à des spectroscopies comme la spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS), on constate qu'elles ne peuvent pas être déportées sur site ce qui nécessite de prélever sur site des échantillons, puis de les transporter dans un laboratoire d'analyse certifié pour que celui-ci puisse délivrer ses résultats. Si les résultats fournis par ces techniques de référence sont fiables, il n'en demeure pas moins que la méthodologie de mesure, de par les délais qu'elle impose freine considérablement par conséquent le processus global de décision et d'action en matière de sites et sols pollués. A l'inverse les qualités inhérentes à la LIBS comme technique d'analyse multi-élémentaire simultanée, rapide, ne nécessitant qu'une préparation minimale de l'échantillon, et facilement transportable sur le terrain apparaissent comme potentiellement avantageuses pour optimiser la procédure d'analyse de pollution sur site, en permettant de réaliser un système de mesure délocalisé de teneurs en métaux lourds dans les sols. Le but qu'il serait cependant désirable d'atteindre ultimement est de mener une analyse quantitative sur site ne nécessitant pas ou peu de contre mesures dans un laboratoire d'analyse.

A l'heure actuelle, plusieurs types d'analyses LIBS ont fait l'objet d'études concernant leur pertinence dans l'analyse de sols pollués. La famille de procédés d'analyse la plus largement représentée en LIBS consiste en divers traitements de spectres dits supervisés, reposant sur un étalonnage préalable à partir d'un lot d'échantillons de concentrations connues, étalonnage à partir duquel il est ensuite possible de prédire la concentration d'un échantillon inconnu (ex : les courbes d'étalonnage qui reposent sur l'évaluation de l'aire d'une raie d'émission donnée en fonction de la concentration d'un élément dans la matrice). Des déterminations des concentrations plus élaborées peuvent se faire par optimisation multivariée des caractéristiques du spectre d'émission du plasma sur la base d'un ensemble de spectres de références dont les valeurs des variables d'échantillonnage sont au préalable intégrées dans le modèle. Cette famille de spectres « étalons » est appelée « base d'apprentissage du modèle », et joue un rôle important dans des procédés comme l'Analyse en Composante Principale ou l'Analyse par Réseau de Neurones. Ces techniques se heurtent cependant souvent à des phénomènes limitatifs qui les empêchent d'être utilisées de façon universelle. L'aspect le plus limitant de ces inconvénients réside dans le fait qu'un élément constitutif d'une matrice donnée ne présentera pas a priori les mêmes propriétés de rayonnement (nombre de raies détectables, et intensités associées à ces dernières). Cette limitation appelée « effet de matrice » limite particulièrement l'applicabilité des méthodes LIBS précédemment évoquées, car, dans le cas des sols, il est parfois difficile de connaître avec précision le type de matrice auquel on a affaire. Pour chaque famille d'échantillons (par exemple les sols à dominance argileuse, les sols à dominance alumino-silicate, etc.), devrait en théorie correspondre un traitement différent afin d'extraire la composition de l'échantillon.

C'est pour cette raison qu'à la suite de la thèse de Jean-Baptiste Sirven menée au Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) de l'Université Bordeaux 1, laquelle a permis de démontrer la faisabilité d'une analyse LIBS rapide sur des sols pollués par le biais de l'utilisation de méthodes avancées de chimométrie, j'ai rejoint le groupe SLAM (Short Lasers and Applications for Materials) dans l'optique de réaliser des travaux examinant l'applicabilité de la technique de LIBS sans étalonnage externe (dite CF-LIBS, pour Calibration-free LIBS) récemment formalisée par différentes équipes de par le monde de manière à lever l'obstacle représenté par les effets de matrice. L'objectif de ces trois années de travail est de quantifier les performances d'un tel outil de travail dans la détermination élémentaire de plasma induits par laser, en aboutissant dans le cas des sols pollués par des métaux lourds à des recommandations permettant une première définition des conditions préférentielles d'application de cette technique.

La Calibration-Free LIBS permet de définir à partir de la connaissance, potentiellement, d'un seul spectre, les paramètres physiques du plasma (à savoir sa densité électronique n_e en cm^{-3} , et sa température T_e en Kelvins ou en électrons volts ($1 \text{ eV} \approx 11604 \text{ K}$). Si l'on considère le plasma dans un état d'équilibre thermodynamique local (ou ETL), il est alors possible de déduire des intensités de raies et des valeurs de n_e et T_e la composition élémentaire du plasma. Cette composition est ensuite supposée refléter celle de l'échantillon à partir duquel le milieu ionisé a été créé via une hypothèse d'ablation stœchiométrique. Cette procédure s'avère donc très prometteuse pour l'analyse élémentaire d'échantillons complexes comme les sols pollués, par le simple fait qu'elle combine les avantages inhérents à la LIBS, tout en se fondant sur des hypothèses indépendantes de la nature de l'échantillon.

Pour concrétiser nos ambitions, notre méthodologie de travail s'est appuyée sur la définition de plusieurs modules schématisant les différentes hypothèses ou étapes de travail établies successivement dans le protocole de spectroscopie LIBS sans étalonnage. Les thématiques ici citées constitueront par la suite autant d'axes de travail qui permettront de nourrir et de structurer notre discussion tout au long de ce mémoire.

Relevant dans la littérature dévolue à ce sujet la nette prédominance d'application sans étalonnage consacrées à des matrices métalliques simples, il nous est apparu intéressant de nous questionner sur l'application concrète d'un tel procédé à des matrices de sols pollués. Ces dernières contiennent en effet des éléments plus rarement pris en compte en LIBS mais dont la teneur est parfois significative dans ces échantillons. On peut citer le cadmium ou le strontium par exemple. Notre tâche sera de nous assurer des performances de l'outil CF-LIBS dans la quantification de teneurs élémentaires de sols pollués. Nous verrons cependant que des grandes disparités dans les prédictions de concentrations peuvent apparaître à l'issue de ces traitements. Nous allons donc nous interroger sur les causes sous tendant ces limitations.

On peut identifier qu'un intense débat est à l'heure actuelle en cours afin de soupeser le degré de validité frappant l'approximation d'ETL, une des hypothèses physiques les plus fondamentales de la méthode LIBS sans étalonnage. La définition d'une procédure optimale d'analyse par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser passant par la recherche des conditions les plus favorables à l'établissement de cette situation, il nous apparaît utile de discuter de cet aspect. Cet impératif transparait d'autant plus si l'on considère que l'évaluation de la situation thermodynamique du plasma qui permet d'avoir une première idée de la justesse de la méthode CF-LIBS se base sur des critères anciens, valables uniquement dans le cadre d'atomes ou d'ions hydrogénoïdes de structure souvent très différente des atomes ou ions générés au sein du milieu.

Enfin la question portant sur la pertinence ou non de l'ETL ne serait pas complètement traitée si l'on n'examinait pas tout autant les outils expérimentaux nécessaires à la résolution de cette question. Le graphique de Boltzmann, très utilisé en CF-LIBS, rentre dans cette problématique et devrait donc pouvoir être mis en question dans ce manuscrit de manière à pouvoir énoncer non seulement quand l'ETL est une bonne approximation de la physique du milieu, mais également de quelle manière le graphique de Boltzmann est utilisé de manière à évaluer d'une manière la plus juste et précise possible la température du milieu. Cette préoccupation d'ordre pratique rejoint également celles portant sur la précision et la nature des paramètres spectroscopiques extraits de bases de données et mis en jeu à l'heure actuelle dans ce type d'analyse.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour des thèmes que nous venons d'aborder de la manière suivante :

- Le Chapitre 1 rassemble des données générales sur l'origine et l'impact des métaux lourds dans les sols, et donne les grandes lignes du processus de législation, de décision et d'action en matière d'environnement. On présente relativement à ce contexte les atouts potentiels de la LIBS, et par extension de la CF-LIBS que l'on pourrait mettre à profit dans l'étude des sols.

- Le Chapitre 2 sera consacré à des cas concrets d'analyses par CF-LIBS menée sur des échantillons de complexité croissante dans leurs formulations. Pour chaque cas traité, nous détaillerons les difficultés rencontrées, notre stratégie pour tenter de les résoudre, et enfin une mise en perspective de nos résultats pour terminer notre discussion. Après avoir présenté une variante de la CF-LIBS prometteuse pour le devenir de cette technique, nous nous attacherons à détailler les points d'achoppements que nous tenterons de résoudre dans les chapitres suivants. Une analyse succincte d'autres techniques sans calibration présentant des résultats encourageants pour l'avenir terminera ce chapitre.
- Le Chapitre 3 est consacré à l'étude théorique de l'émission du plasma, à la fois sous sa forme intégrée que résolue en temps. Les mécanismes décrivant la formation et l'émission du plasma et les façons de les modéliser y sont discutés de manière à introduire des grandeurs dont nous nous servirons dans la suite du manuscrit. Ce chapitre, centré sur la question de l'examen de la validité de l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local, reprend à son compte ces notions en les présentant dans le cas concret de l'étude de plasmas d'aluminium, d'argon et de cadmium. Une discussion portant sur les conséquences du choix de l'instrumentation en CF-LIBS clôturera notre débat.
- Le Chapitre 4 est dédié à l'analyse d'une expérience de diffusion Thomson mise en place pour valider les résultats des outils théoriques décrits au chapitre 3, mais également pour disposer d'une méthode indépendante de la LIBS pour réaliser une critique des outils de diagnostics typiquement utilisés dans les procédures de CF-LIBS. Nous présenterons les fondements théoriques de la diffusion Thomson, indiquerons les principales difficultés à prendre en compte lors de la conduite d'une telle expérience, et figurerons comment celle-ci peut conduire à apporter des éléments de réponse sur la question de l'ETL et des diagnostics utilisés en LIBS. En fin de chapitre, nous discuterons de l'application de cette méthode dans l'aide à la détermination de paramètres atomiques dans le cas de plasmas composés éléments métalliques encore peu étudiés.

Dans la conclusion générale cloturant notre contribution aux recherches menées sur le LIBS sans étalonnage, nous discuterons de l'éventualité d'utiliser à notre sens cette méthode dans l'état actuel de nos connaissances. Nous énumèrerons en outre les thématiques de recherche LIBS (ou voisines de cet axe scientifique) qui pourraient contribuer à substantiellement améliorer les performances de la CF-LIBS, et tenterons pour finir de tracer les grandes lignes d'applicatifs pouvant dès à présent tirer avantage de la polyvalence de la méthode LIBS sans étalonnage.

Chapitre 1.

Environnement et enjeux de ce travail

La prise de conscience des atteintes portées par l'exploitation humaine à la qualité et à la biodiversité des sols est un souci ancien de l'humanité, dont la trace peut être trouvée dans des ouvrages datant de la Renaissance (comme *De Re Metallica* [1]). Cependant, en dépit de l'industrialisation croissante de l'Europe depuis le début du XIX^{ème} siècle et des lourdes modifications d'origine anthropique subséquemment apportées à une surface importante des terres habitées, une réflexion aigue dans ce domaine n'a connu de véritable essor que depuis à peine 40 ans. Il aura cependant fallu attendre le milieu des années 90 pour commencer à disposer de bibliographies référençant de manière chiffrée l'impact de l'activité humaine sur les sols (cf. par exemple le chapitre 7 de [2]). Il n'en reste pas moins qu'aujourd'hui, le sol constitue un des parents pauvres des politiques de sauvegarde environnementale en comparaison avec les nombreuses réglementations existant sur les milieux aqueux ou aériens.

Ce constat semble néanmoins appelé à évoluer (a minima en Europe) sous l'action conjuguée de l'accroissement de la préoccupation de nos concitoyens pour leur milieu de vie [3] et des tentatives, jusqu'à présent avortées, d'inscription de cet impératif dans la pratique du droit communautaire [4].

Nous soulignerons dans la première partie de ce chapitre les spécificités inhérentes à la pollution des sols par métaux lourds, et fournirons ensuite un résumé de ce contexte historique et légal, lequel sera justifié du point de vue de la toxicologie particulièrement nocive de ces composés.

1) Généralités sur la pollution par métaux lourds des sols

Un point important de définition mérite d'être abordé en préambule à toute discussion au sujet de la présence de métaux lourds dans l'horizon des sols. Dans l'absolu, on appelle métal lourd tout composé chimique possédant un caractère métallique ou métalloïde et possédant une masse volumique supérieure à 5 g.cm^{-3} . Cette classe d'éléments chimiques se caractérise par des propriétés physico-chimiques reproductibles dans lesquelles on peut lister essentiellement la présence d'électrons de conduction faiblement liés qui expliquent la formation de cations et de liaisons ioniques, et des conductivités thermique et électrique excellentes. Cependant comme souligné par plusieurs sources [5], cette appellation est scientifiquement très discutable, du fait de la présence de métalloïdes ne respectant pas l'intégralité de ces critères ainsi que l'exclusion de certains de ces éléments du critère sur la masse volumique comme par exemple le sélénium ou certaines formes de l'arsenic.

C'est pourquoi l'autre appellation d'éléments traces métalliques (ou ETM) est actuellement préférée et possède l'avantage d'introduire l'idée d'une concentration normalement faible de ces éléments dans la matrice de sol. On admet généralement pour les sols que les éléments traces sont ceux dont la teneur moyenne dans la croûte terrestre est inférieure à 0,1%. Ils représentent ensemble 0,6% du total, alors que les 12 éléments majeurs (Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K, Ti, P, Mn, S et Ba) interviennent pour 99,4% des composés chimiques rencontrés [6].

Enfin l'appellation de sol est quant à elle extrêmement polysémique, sa désignation étant en effet variable suivant les domaines établissant les spécialités des géosciences (géologue, pédologue, hydrologue, etc.). Outre les géosciences qui étudient les interactions complexes entre le sol et d'autres milieux (sol – roche mère, sol – eau, sol – air), une forte dimension biologique peut être associée à ces biotopes qui ne peuvent être réduits à une simple dimension inorganique. On peut constater sur la base des graphiques reproduits en Figure 1.1 et Figure 1.2, et sa propre expérience quotidienne que les sols sont des milieux dynamiques évoluant au gré d'agents aux échelles de temps d'action très variées. La vie est un de ces puissants mécanismes et joue un rôle fondamental dans le cycle de circulation des gaz de l'atmosphère comme l'oxygène et l'azote.

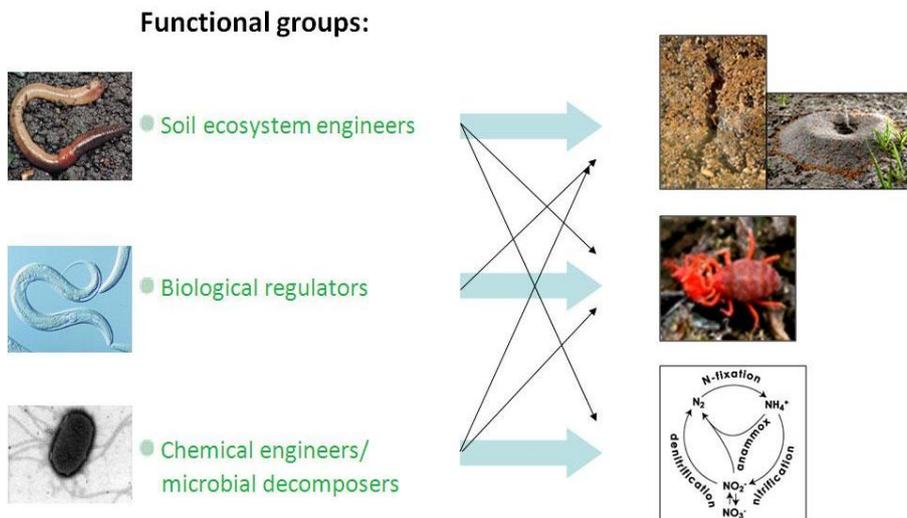


Figure 1.1 : Schéma illustrant les corrélations (flèches noires) chimiques, structurelles, ou biologiques pouvant exister entre les différents types d'agents présents dans les sols. Les flèches bleues réfèrent aux différentes manifestations des différents groupes fonctionnels. Schéma tiré de la référence [7].

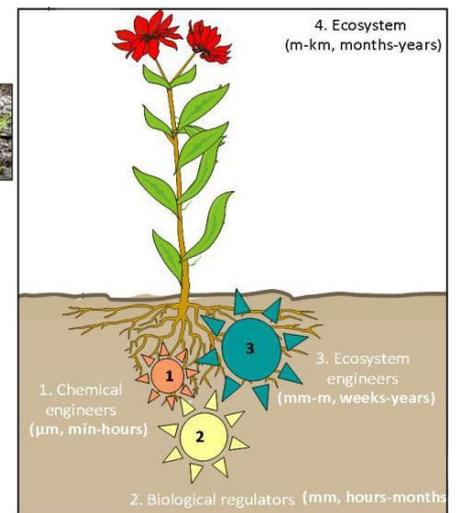


Figure 1.2 : Organisation spatio-temporelle des agents structurels des sols. Les localisations et échelles des roues correspondent aux caractéristiques spatio-temporelles relatives des agents [7]

C'est sur la base de ces observations que l'on peut construire une vision globale du milieu usuellement désigné comme un carrefour multifonctionnel [8]. Il est pertinent de marier ces différentes approches pour définir le sol comme la couche de matériau plus ou moins meuble, issue de l'altération de la roche-mère, et constituant la partie supérieure de la lithosphère au sein de laquelle se déroulent des interactions complexes et multi-échelles entre structures organiques et inorganiques. On conçoit en outre le sol comme une accumulation de strates homogènes et caractérisées par une configuration bio-physico-chimique bien caractéristique et appelées *horizons du sol*.

On comprend alors bien que l'apport (ou le sur-ajout) anthropique d'un composé étranger à cet assortiment équilibré de systèmes physiques et biochimiques va influencer de manière radicale l'ordonnement du milieu. Ces apports peuvent être de type organique (composés aromatiques,

halogénés, etc.) ou purement inorganiques. Les ETM souscrivent à cette seconde classe, laquelle se distingue par diverses particularités que nous allons présentement détailler.

a) Spécificité de la pollution des sols par les métaux lourds

Il est important de rappeler que les ETM peuvent constituer des substances naturelles, ces dernières pouvant même être présentes dans des concentrations élevées, sans pour autant constituer une anomalie appelant une remédiation (voir par exemple le cas du plomb [9]). A l'opposé des polluants organiques, les métaux ne peuvent pas être scindés en composés atomiques plus élémentaires, ils sont de ce fait non biodégradables (phénomène dit de persistance).

De plus, les effets toxicologiques d'une pollution ponctuelle peuvent être partiellement décorrélés de la dose reçue par le sol dans le cas d'éléments rentrant dans le cycle organique des êtres vivants (oligo-éléments). Ce jugement doit être relativisé en second lieu car une surdose en oligo-éléments peut ultimement s'avérer tout aussi néfaste que dans le cas d'une dose toxique en élément non essentiel.

D'un point de vue morphologique, on peut distinguer deux grands types de contamination d'origine anthropique [10] :

- Les contaminations diffuses, mettant en jeu un faible nombre de polluants aux concentrations peu variables provenant de sources de pollution par voie atmosphérique. Elles peuvent être rencontrées sous forme de poussière et d'aérosols issus d'activité à haut taux de rejet d'effluents gazeux et se déposent sur les sols, sur les végétaux et sur les eaux de surface sous forme de précipitations sèches (transport par les vents, sédimentation) ou humides (pluie, neige, grêle), ou par interception de particules en suspension (brouillards). On désigne usuellement ce type de situation sous la dénomination de sol pollué.
- Les contaminations ponctuelles, qui peuvent faire intervenir un grand nombre de polluants fortement concentrés et sur des zones localisées. C'est typiquement le cas d'une usine ou d'une mine, mais il peut s'agir également d'apports agricoles bien délimités comme des boues de station d'épuration (contenant la plupart des métaux toxiques), du sulfate de cuivre (la « bouillie bordelaise » employée dans les vignes), etc. Dans ce cas on préférera parler de site pollué.

Indistinctement dans ces deux configurations, la dimension des ETM permet d'envisager plusieurs localisations où ceux-ci peuvent être détectés. On les trouve sous forme échangeable dans les argiles et la matière organique, sous forme de complexes (essentiellement pour les métaux de transition) ou associés à des molécules organiques. Ils peuvent être inclus dans des phases cristallines ou directement adsorbés sur des particules d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. La forme des métaux dans les sols dépend de manière dynamique de leur composition minéralogique, des conditions de salinité, de pH, d'oxydo-réduction, de la granulométrie du sol, de sa teneur en eau, de la présence de ligands en solution et de micro-organismes. L'étude de ces facteurs et leur corrélation avec les formes sous lesquelles on les retrouve au sein des différents horizons peut être retrouvée dans diverses études très complètes à ce sujet ([11], [12]).

D'autre part, on a observé que l'affinité des ETM pour les différentes phases d'un sol dépend en partie de leurs caractéristiques physico-chimiques (masse, charge, rayon atomique). Ainsi une affinité particulière pour certaines phases du sol peut être observée pour chaque composé de cette famille. On trouvera dans le Tableau 1.1 quelques cas représentatifs de cette réalité.

Si on conçoit bien au vu de ce tableau que l'organisation de la stratification du sol, ainsi que son degré d'humidité, sa caractérisation physico-chimique et la nature de la trace métallique contenue en son sein font partie des facteurs influençant la mobilité d'un composé métallique dans un sol, il ne suffit pas à pouvoir les prédire. Un bref coup d'œil à la liste des phases de sol incriminées dans ce tableau suffit à noter qu'il n'existe aucune phase porteuse susceptible de contenir toutes les ETM simultanément. L'organisation du sol en horizons stratifiés impose dès lors d'adopter des stratégies permettant la mise en œuvre d'analyses très résolues spatialement (notamment en profondeur).

Tableau 1-1 : Typologies des espèces chimiques présentes dans les diverses phases du sol. On désigne par le terme phase la composition majoritaire de la portion de sol recelant l'impureté d'ETM, la solution de sol étant le lixiviat aqueux contenu dans la phase incriminée. Extrait de [13].

| Éléments | Forme chimique dans le sol | Forme chimique dans la solution de sol | Principales phases porteuses |
|-----------|---|---|---|
| antimoine | | | Oxydes de fer, carbonates, matière organique |
| arsenic | As V dans un milieu oxydant As III dans un milieu réducteur | | |
| cadmium | Cd^{2+} , $CdSO_4$, $CdCl^+$, $CdHCO_3^+$, CdO , $Cd(CO)_3$, $Cd(PO_4)_2$, CdS , $CdCl_2$ | Cd^{2+} ou complexes de cadmium entourant des acides mobiles dans le sol | Carbonates |
| chrome | Cr III ou Cr VI | | Hydroxydes métalliques, composés organiques, phases stables seulement en cas de pH > 10 |
| cobalt | | | Oxydes de fer ou de manganèse |
| cuiivre | Cu^{2+} , $CuCO_3$, parfois $CuSO_4$ | Cu^{2+} si ph < 4-5, complexé avec des acides mobiles si ph > 8 | Matière organique, hydroxydes et carbonates |
| molybdène | | MoO_4^{2-} | Argiles, Oxydes de fer ou d'aluminium |
| nickel | Ni^{2+} , $NiSO_4$, $NiHCO_3^+$, $NiCO_3$ | | Matière organique et carbonates |
| sélénium | | | Oxydes de fer |
| zinc | Zn^{2+} , $ZnSO_4$, $ZnHCO_3^+$, $ZnCO_3$, $ZnFe_2O_4$, $ZnSiO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$ | Zn^{2+} ou complexes de composés organiques solubles | Matière organique, argiles, ou oxydes de fer |

Divers mécanismes sont généralement avancés pour expliquer la migration d'une espèce en comparaison d'une autre. Afin de donner une idée au lecteur, citons simplement quelques uns d'entre eux comme par exemple le mécanisme d'insertion des cations métalliques dans les feuillets interstitiels de l'argile [6], et tout particulièrement l'importance jouée par la nature des complexes que ces composés peuvent former en présence de ligands. Les complexes à sphère externe désignent les ions qui conservent leur entourage de molécules d'eau (ou sphère d'hydratation) lors du processus d'adsorption. Ces ions sont plus mobiles que ceux qui forment des complexes à sphère interne, c'est-à-dire qui ne conservent pas leur sphère d'hydratation lors de l'adsorption [14], la théorie du champ cristallin permettant au final d'expliquer pour un couple impureté-matrice avancé si l'une ou l'autre de ces situations est susceptible d'arriver.

Enfin, l'importance du degré d'oxydation dans lequel l'élément chimique peut exister est une autre notion typique de la pollution par métaux et métalloïdes. Les conditions oxydo-réductrices de l'environnement influencent en effet la capacité d'un ETM à se fixer sur une phase réceptrice en modifiant le degré d'oxydation de l'élément, ou celui de la phase. Une modification du produit de solubilité de cette association potentielle peut par ce truchement influencer l'adsorption ou la désorption d'un élément possédant plusieurs degrés d'oxydation naturels. Ainsi le chrome III, est très peu mobile, comparé à la forme chrome VI de ce métal.

Toutes ces particularités constituent des paramètres d'importance pour expliquer la distribution fortement inhomogène des ETM dans un sol. Le caractère de cette répartition est une notion importante de géochimie, et est nommée spéciation des traces métalliques. Elle permet de prédire

suivant le type de sol considéré et les éléments traces attendus s'il sera nécessaire d'excaver plus ou moins profondément le milieu afin d'y extirper les polluants, ou bien de déterminer le degré de mobilité (et donc de dangerosité) de l'ETM afin d'engager, si possible, des mesures nécessaires à sa maîtrise.

b) Toxicologie et écotoxicité des métaux lourds

Les ETM peuvent être classés en fonction de leur caractère vital pour les organismes vivants. Les éléments essentiels (comme Cu, Mn, Zn, Co, Mo, Se, Cr, Ni, V et As) ont une fenêtre d'essentialité, dans laquelle les concentrations dans l'alimentation des animaux ou dans le sol doivent être maintenues pour permettre un développement et une reproduction normale des organismes [15]. Si les teneurs sont trop élevées, des mécanismes de toxicité peuvent être développés. Les éléments non essentiels (comme Hg, Cd ou Pb), en plus d'être toxiques pour les êtres vivants au-delà d'une certaine concentration, peuvent induire des déficiences en éléments essentiels, au travers de la compétition pour les sites actifs des molécules importantes dans la physiologie des organismes [15].

La toxicité des ETM affecte plusieurs niveaux d'organisation, usuellement entendus comme allant de la molécule à l'écosystème. Chaque niveau est influencé par les perturbations se déroulant au niveau inférieur. Toutefois, l'étude des effets d'un polluant est de plus en plus difficile lorsque l'on se rapproche des niveaux organisationnels supérieurs d'un écosystème, en raison des interactions démultipliées et de nature de plus en plus variées entre agents qui s'y déroulent.

La pénétration des ETM dans les organismes composant la pédofaune peut être causée par l'eau et les surfaces solides avec lesquelles ils entrent en contact, mais elle se fait généralement de manière prépondérante par le biais de la nourriture et de l'eau ingérée [15]. Les ETM présents dans les résidus végétaux ou animaux en décomposition, dans les champignons et les levures représentent la principale voie d'exposition des détritivores (insectes, lombrics, etc.) à ces polluants. Les organismes ayant un large régime fongique dans leur alimentation sont particulièrement exposés aux ETM car les champignons accumulent généralement ces éléments à des concentrations au moins 10 fois supérieures à celles du sol environnant [16].

Ces ETM sont par la suite naturellement ingérés par les prédateurs situés plus haut dans la chaîne trophique d'un milieu [17]. Quand les polluants ne sont pas dégradés ou rapidement excrétés, comme dans le cas des ETM qui possèdent des demi-vies d'élimination de l'ordre de plusieurs semaines [10], leur passage le long de la chaîne alimentaire peut conduire à leur sur-concentration à plusieurs niveaux de la chaîne. On constate typiquement que les concentrations en ETM dans les organismes se font croissantes à mesure que l'on remonte vers les prédateurs situés en haut de la pyramide alimentaire.

On présente dans le tableau 1.2 page suivante un récapitulatif des effets toxicologiques induits par la présence d'ETM indésirables, ou nuisibles en trop forte concentration dans le corps humain. On précise qu'un effet aigu est un effet à l'évolution abrupte s'achevant en moins de 3 mois, au contraire d'une maladie au long cours, caractéristique d'un désordre chronique. On voit ainsi que l'entrée d'ETM dans les cellules des organismes exposés, peut entraîner des dysfonctionnements organiques importants.

Des atteintes de plusieurs ordres peuvent être observées en fonction de la nature du contaminant rencontré :

- **Effets moléculaires**

Les métaux « étrangers » qui entrent dans la cellule peuvent déplacer des métaux essentiels depuis leur site fonctionnel par complexation compétitive avec ceux-ci. Selon ce raisonnement, le mécanisme général de toxicité des ETM impliquera la liaison d'un métal inapproprié à des molécules physiologiquement importantes [18].

La liaison du métal inapproprié pourrait induire des effets délétères de différentes manières :

- a) En bloquant des groupements fonctionnels essentiels de biomolécules
- b) En déplaçant des métaux essentiels de leurs sites chez les biomolécules
- c) En modifiant la conformation (et donc l'activité) de biomolécules

L'un des exemples les plus éloquents de molécule biologique mettant en jeu un tel type de liaison est l'hémoglobine humaine, dont la molécule d'hème centrale stabilise par complexation (ou non dans sa forme désoxydée) un ion fer III. Le plomb par exemple peut entrer en compétition avec le fer par ce mécanisme et provoquer par la même une anémie.

Tableau 1-2 : Effets biologiques déclenchés par la présence (ou l'excès) d'ETM dans l'organisme humain. Tableau extrait de [13]. Les doses au-delà desquelles il peut exister une toxicité de l'élément sont indiqués dans le tableau 1.3 pour le cas de l'eau de boisson.

| Elements | Forme toxique | Effets chroniques | Effets aigus |
|------------------|---|--|---|
| Antimoine | Formes inorganiques | Cancerigène, Troubles de la reproduction, Irritation des muqueuses, Eruptions cutanées | Troubles cardiaques, hépatiques, musculaires. Irritation des muqueuses. |
| arsenic | Formes inorganiques | Cancerigène, lésions de la moelle osseuse, du foie, et du système nerveux | Irritation des muqueuses. Troubles digestifs et circulatoires. Lésions cutanées |
| cadmium | Formes inorganiques (chlorures et oxydes) | Potentiellement cancerigène. Ostéoporose. Lésions rénales. | Troubles digestifs et rénaux |
| chrome | Formes inorganiques (Cr VI particulièrement) | Cancer du poumon. Lésions du rein. Troubles respiratoires et gastro-intestinaux. | Irritations des muqueuses respiratoires |
| nickel | Toxicité rare, sauf pour les composés organiques | Cancerigène. Asthme. Rhinites chroniques. | Troubles respiratoires et digestifs. Atteinte cutanée. |
| plomb | Formes organiques | Potentiellement cancerigène. Saturnisme. | Saturnisme. Atteinte digestive et rénale. |
| vanadium | Toxicité rare, sauf pour le pentoxyde de vanadium | Bronchites chroniques. Pneumonie. Anémie. Liaisons rénales et hépatiques | Irritations des muqueuses respiratoires et de la peau. |

- **Effets génotoxiques**

Plusieurs composés cancérigènes sont connus pour causer des dommages à l'ADN. Quand les cellules ayant un ADN endommagé se divisent, des cellules mutantes peuvent être produites, lesquelles suivront une évolution non coordonnée avec les autres cellules de l'organisme. De manière plus générale, les dommages causés sur l'ADN peuvent résulter en une altération ou en une perte d'information génétique, entraînant la production de protéines altérées, et incapables d'assurer leurs fonctions biochimiques.

- **Effets neurologiques**

Des effets neurotoxiques sont provoqués si la substance vient perturber, de quelque manière que ce soit la transmission normale des impulsions le long des nerfs et/ou au niveau synaptique [15]. Les jonctions touchées peuvent se trouver entre deux nerfs, ou aux terminaisons nerveuses en interface avec les muscles ou les glandes. Le mercure toxique sous sa forme gazeuse par inhalation et plus encore le méthylmercure à l'origine de la catastrophe de Minamata au Japon [5], ou le plomb sont des substances connues pour leurs effets néfastes sur le système nerveux.

- **Stockage dans les corps adipeux**

Les ETM entrant en contact avec des biomolécules organiques peuvent être complexés afin d'en réduire la toxicité. Ces métaux « inactivés » peuvent ensuite être stockés ou excrétés dans le milieu extérieur. Si ces derniers sont stockés dans les corps adipeux de l'organisme, on peut alors observer au fil du temps et de l'utilisation normale de ces adipocytes un relargage dans le milieu biologique des ETM. L'intoxication prend alors un caractère chronique.

A l'instar de l'influence de la forme chimique sur la spéciation, on peut souvent remarquer que la toxicité des éléments « lourds » varie énormément en fonction de leur nature physico-chimique. Ainsi le mercure, par exemple, dont la forme élémentaire (Hg) est quasi-inoffensive par ingestion (mais pas par inhalation), mais dont les formes organo-métalliques sont beaucoup plus toxiques (méthyl et diméthylmercure, le second étant autrefois employé comme étalon de mesure RMN). On peut faire la même remarque pour le chrome VI beaucoup plus dangereux que le chrome III, ou bien pour le vanadium dont l'activité toxique est quasi-exclusivement l'apanage de sa forme pentoxyde.

c) Contexte réglementaire

Le sol fait à plusieurs titres dans la législation l'objet de diverses réglementations en tant que « propriété foncière ». Cependant, le rôle du sol en tant que milieu naturel nécessitant une gestion et une protection n'est défini que de façon liminaire dans les textes. A titre d'exemple, aucune place clairement définie n'a été réservée aux sols dans le code de l'Environnement français (Article L110-1) et seule une réglementation traite de façon explicite des métaux lourds dans les sols [19]. En général, la loi ne considère que deux catégories de milieux physiques : « l'eau & les milieux aquatiques » et « l'air & l'atmosphère ».

En conséquence, la thématique sol n'existant pas en tant que telle, il faut se référer à diverses réglementations, notamment la réglementation relative aux Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) et les réglementations spécifiques sur les thèmes de l'eau, de l'air, des déchets, des matières fertilisantes et des produits phytosanitaires [20]. Là encore nous verrons par la suite que seuls quelques types de sols sont explicitement abordés dans les diverses réglementations : si le cadre particulier des sols agricoles ou privés bénéficie d'un nombre non négligeable de réglementations, il n'en va pas de même des sols industriels, lesquels constituent pourtant un des cœurs de cible du BRGM lors de ses missions d'expertise.

Comme mentionné ci-dessus, seul le décret n°97-1133 du 8 décembre 1997 accompagné de l'arrêté du 8 janvier 1998 qui en fixe les modalités techniques, fixe de manière explicite les seuils admissibles d'éléments métalliques en traces dans les boues de stations d'épuration des eaux usées à des fins d'épandage agricole. Il fixe également les valeurs correspondantes relatives aux sols recevant ces boues. Les boues de station d'épuration sont des sources extrêmement riches en métaux lourds, car elles retiennent plus des ¾ des ETM initialement présents dans les eaux usées [5].

L'aspect économique du problème semble ici prévaloir, puisque l'épandage est la solution la moins onéreuse de « valorisation » de ce type de déchets urbains. L'incinération revient trois fois plus cher que l'épandage, et la récupération électrochimique des métaux présents dans ces milieux ne semble pas encore viable industriellement en dépit d'une recherche active à ce sujet [21]. Cette dernière voie semble néanmoins promise à un brillant avenir, en raison de manque de preuves manifestes dans l'efficacité de l'épandage sur terrain agricole [22].

Les résultats du programme Aspitet [22] chargé d'établir un fond géologique pour les sols français dans ce domaine, révèlent en effet de façon patente un certain nombre de défauts de la norme AFNOR NF U 44-041 datant de 1985, et unanimement utilisée dans la caractérisation de la pollution en métaux lourds dans les sols. Hormis le cas du nickel, sélénium et mercure, pour tous les autres métaux le seuil est surestimé d'un facteur 1.5 à 3. Ceci est dû au fait que compte tenu de la diversité des sols, à teneur totale identique le degré de pollution varie d'un sol à l'autre, par conséquent une concentration en cadmium de 1.5 ppm inférieure à la norme (2 ppm) pourra être le signe dans certains cas d'une contamination importante. Notons que l'on parle de *contamination* pour un sol lorsqu'une forte concentration en ETM y est retrouvée mais sans atteinte quantifiable au milieu naturel, et de *pollution* lors que cette atteinte est caractérisée.

Ensuite, la réglementation porte sur les teneurs totales, et ne tient pas compte de l'état chimique du polluant (notion de spéciation). Cette notion est importante car certains métaux comme l'arsenic ou le chrome sont connus pour voir leur toxicité varier drastiquement en fonction de leur état d'ionisation. Enfin, la norme ne s'applique pas à certains éléments comme l'arsenic ou le thallium, très toxiques et susceptibles d'être rencontrés dans les sols à des concentrations significatives.

Le droit Français se caractérise par une réglementation contraignante relative aux entreprises ayant une activité polluante, qui a donc des retombées indirectes dans le cadre de la protection des sols (loi du 19 juillet 1976). Ces installations sont soumises à déclaration ou à autorisation, ou bénéficient du statut particulier de « Seveso » pour les plus dangereuses d'entre elles, et sont tenues de réaliser des études d'impact lié à leurs activités ainsi que de prendre en compte toutes les nuisances qu'elles peuvent causer sur le plan environnemental ([10], [20]). Il faut néanmoins relativiser la portée de cette loi, car en l'absence de tout texte législatif portant sur les sols, ces contrôles sont essentiellement portés sur la qualité de l'air et de l'eau. Toutefois, puisque la contamination des sols d'origine anthropique se fait majoritairement par voie atmosphérique et aqueuse, les réglementations dévouées à ces thématiques particulières ont un impact sur la pollution des sols.

On trouvera dans la suite quelques exemples de valeurs limites préconisées dans ces domaines par les directives européennes. La directive 99/30/CE impose comme valeur réglementaire du plomb dans l'air 500 ng.m^{-3} (en moyenne annuelle), tandis que la directive 2003/0164/COD cible 5 ng.m^{-3} pour le cadmium, 50 ng.m^{-3} pour le méthylmercure, 6 ng.m^{-3} pour l'arsenic et 20 ng.m^{-3} pour le nickel.

Les études toxicologiques corrélant directement l'impact sur la santé humaine avec la composition chimique du sol sont encore peu nombreuses, celles-ci se concentrent naturellement sur l'inhalation et l'ingestion de métaux lourds via la nourriture et la boisson. Ces données toxicologiques peuvent donc être rapprochées qualitativement du risque toxicologique lié au même élément dans les sols pollués. Certains éléments, comme le zinc ou le titane, ne posent pas de problèmes de santé **aux concentrations habituellement rencontrées** dans les eaux et ne sont donc pas concernés par les directives de l'OMS [23]. A l'inverse, des composés comme le molybdène, le nickel, ou même les éléments métalliques très toxiques comme le mercure ou le sélénium doivent faire l'objet d'une surveillance particulièrement accrue.

La teneur en éléments traces métalliques dans les sols peut donc être corrélée à la fois à la toxicité des plantes qui y sont cultivées et à celle des eaux souterraines, mais à l'heure actuelle celles-ci ne sauraient être utilisées que dans le cadre des sols d'usage agricole.

De manière générale, si la réglementation sur la pollution des sols par les métaux lourds reste lacunaire, la gestion des sites et sols pollués fait régulièrement l'objet de recommandations et de circulaires dûment référencées par les pouvoirs publics [24]. Le rôle des préfets en la matière s'avère donc crucial, car c'est à leur endroit qu'incombe la responsabilité de prendre des arrêtés afin de faire réaliser des études de sols, conformément aux directives et ordonnances en vigueur. A ce titre, il a été récemment demandé à ces derniers dans une circulaire datée du 4 Mai 2010 de coordonner les actions de diagnostics des sols dans les lieux accueillant les enfants et les adolescents [25].

A l'échelle de l'Europe, le contexte est similaire puisqu'aucun cadre spécifique n'a été défini à l'heure actuelle. Le Parlement Européen s'oriente vers une meilleure définition de la protection des sols avec l'adoption d'un projet de directive sur les sols en novembre 2007 qui a fait suite à la proposition de directive cadre de la Commission Européenne de septembre 2006. Cependant, en décembre 2007, le Conseil de l'Union Européenne a échoué dans sa tentative d'obtenir un accord politique sur une proposition de directive pour la protection des sols. Bien que favorable au principe d'une directive, la France a jugé inacceptables les dispositions du projet relatives aux contaminations ponctuelles. La proposition de directive prévoit des mesures de prévention des processus de dégradation des sols et entre autre, la remise en état et l'assainissement des sols dégradés de manière à leur restituer un niveau de fonctionnalité compatible au moins avec leur utilisation effective et leur utilisation future autorisée [4]. Le chapitre III de ce texte de loi est consacré à la contamination des sols.

Il prescrit notamment :

- la mise en place de mesures de prévention de la contamination des sols afin d'éviter l'accumulation de substances risquant de compromettre les fonctions des sols ou d'entraîner des risques importants pour la santé humaine ou pour l'environnement (art.9)
- le recensement des sites sur lesquels a été confirmée la présence de substances dangereuses découlant de l'activité humaine, dans des concentrations telles que les États membres considèrent qu'il en résulte un risque important pour la santé humaine ou pour l'environnement. Ce risque est évalué en tenant compte de l'utilisation effective des sols et leur utilisation future autorisée (art. 10);
- que, lors de la mise en vente d'un site sur lequel est, ou a été, pratiquée une activité potentiellement polluante, le propriétaire du site ou l'acheteur potentiel met un rapport relatif à l'état du sol à la disposition des autorités et de l'autre partie de la transaction (art. 12);
- que les États membres veillent à ce que les sites contaminés, énumérés dans leur inventaire, soient assainis par des interventions sur le sol visant à éliminer, maîtriser, confiner ou réduire les contaminants de manière que le site contaminé, compte tenu de son utilisation effective et de son utilisation future autorisée, ne représente plus un risque sérieux pour la santé humaine ou pour l'environnement (art. 13);
- la mise en place de mécanismes appropriés pour financer l'assainissement des sites contaminés pour lesquels, sous réserve de l'application du principe du pollueur-payeur, la personne responsable de la pollution ne peut être identifiée, ne peut être tenue pour

responsable en vertu de la législation nationale ou communautaire, ou ne peut être astreinte à supporter les coûts de l'assainissement (art. 13)

- l'établissement d'une stratégie d'assainissement nationale (art.14).

Enfin et pour terminer cette brève partie réglementaire, il convient de garder à l'esprit certaines références bibliographiques aidant à la mise en place d'ordonnances, lesquelles fournissent un ordre de grandeur de la concentration en éléments traces métalliques. Le travail réalisé par Baize ([6], [19] et [22]) convient tout particulièrement afin d'illustrer les teneurs habituellement recensés dans les horizons de surface dans le monde. On trouvera dans le Tableau 1.4 quelques teneurs indicatives concernant les concentrations (en ppm ou mg/kg) « moyennes » relevées pour quelques éléments traces métalliques ou métalloïdes.

Tableau 1-3 : Teneurs naturelles moyennes en ETM relevées dans la lithosphère, et valeurs extrêmes naturelles relevées à certains endroits du globe. Les concentrations indiquées sont toutes données en ppm. Voir la référence [9] pour des exemples d'anomalies géologiques naturelles.

| | Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols | |
|---------------------|---|---|
| | Concentration moyenne dans la croûte terrestre | Valeurs extrêmes relevées dans les roches |
| Cadmium (Cd) | 0,2 | 46 |
| Cobalt (Co) | 23 | 100 - 200 |
| Chrome (Cr) | 100 - 200 | 1 500 - 3 000 |
| Cuivre (Cu) | 45 - 70 | 80 - 150 |
| Nickel (Ni) | 80 | 2 000 |
| Plomb (Pb) | 13 - 16 | 30 |
| Zinc (Zn) | 70 - 132 | 120 |

En dehors du cadre strictement réglementaire, les procédures d'évaluation simplifiée des risques pratiquées en France pour la gestion des sites et sols pollués se basent sur deux types de valeurs indicatives [26] :

- Un sol présentant une teneur supérieure à la Valeur de Définition de Source-Sol (VDSS) sera considéré comme une source de pollution.
- Pour un usage donné du sol, la Valeur de Constat d'Impact (VCI) permet d'affirmer l'impact de la pollution sur le sol. Deux usages sont retenus, l'usage sensible correspondant à un scénario d'exposition de type résidentiel avec jardin potager, et l'usage non sensible de type industriel. La prise de décision d'excavation et de traitement du sol découle de sa valeur et de l'usage futur décidé pour le sol.

On trouvera dans le Tableau 1.5 ci-dessous un résumé issu d'une étude du BRGM fournissant de façon indicative la valeur recommandée de ces deux indicateurs. La comparaison avec le tableau précédent nous permet de souligner certaines insuffisances de la norme NF U 44-041 : on constate que pour la plupart des éléments concernés (Co, Cu, Cd, Pb, Zn) la VDSS est naturellement supérieure à la concentration moyenne dans la croûte terrestre. En revanche les apports de nickel et surtout de chrome sont problématiques dans les sols pollués, car il peut souvent arriver que des terres non polluées soient déclarées comme entachées d'une source de pollution au sens de la VDSS.

Par ailleurs dans le cas du chrome, les épandages agricoles de boues de station d'épuration sont susceptibles d'être autorisés sur des sols déjà pollués au sens de la VDSS, puisque celle-ci est inférieure — de plus d'un facteur 2 pour le chrome... — à la valeur normative [22] !

Tableau 1-4 : Valeurs de Définition de Source Sol (VDSS) et Valeurs Constat d'Impact établies pour des sols dans la référence [26]. PVL signifiant Pas de Valeur Limite. Concentrations exprimées en ppm.

| Élément | VDSS | VCI sol | |
|-------------|------|----------------|--------------------|
| | | Usage sensible | Usage non sensible |
| As (pH > 7) | 19 | 37 | 120 |
| Ba | 312 | 625 | 3125 |
| Be | 250 | 500 | 500 |
| Cd | 10 | 20 | 60 |
| Co | 120 | 240 | 1200 |
| Cr (total) | 65 | 130 | 7000 |
| Cu | 95 | 190 | 950 |
| Hg | 3,5 | 7 | 600 |
| Mo | 100 | 200 | 1000 |
| Ni | 70 | 140 | 900 |
| Pb | 200 | 400 | 2000 |
| Sb | 50 | 100 | 250 |
| Tl | 5 | 10 | pvl |
| V | 280 | 560 | pvl |
| Zn | 4500 | 9000 | pvl |

Enfin, cette partie serait incomplète si l'on omettait de mentionner les techniques d'analyse normalisées employées dans l'analyse des sols. Cette partie concerne directement le cadre dans lequel pourrait potentiellement s'inscrire la technique LIBS, il nous appartient de détailler plus avant leurs singularités respectives.

On conçoit à la lecture de ces paragraphes l'investissement requis par les méthodes d'analyse chimique, et notamment le coût en temps qui renchérit notablement à la fois l'analyse mais également les frais d'excavation en immobilisant durablement le transport de matières dans l'attente des résultats. Cet inconvénient doit de surcroît être corrélé avec l'existence de normes précises et contraignantes concernant l'échantillonnage le conditionnement et le transport des sols pollués, la qualité de l'analyse finale et du sérieux des travaux étant à ce prix. Quelle que soit la méthode envisagée, il est important de souligner que la limite de quantification d'une technique analytique ne doit pas être confondue avec sa limite de détection [30], laquelle est systématiquement plus basse, mais ne permet en contrepartie que d'observer qualitativement la présence d'un composé.

C'est dans ce contexte exigeant que le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (CPMOH) et le BRGM ont décidé d'un commun accord d'évaluer la performance de l'utilisation d'une technique comme la LIBS dans l'analyse de matrices complexes comme les sols pollués. L'intérêt d'une technique dite *déportée* comme la spectroscopie sur plasma induit par laser dans ce domaine tient non seulement dans sa capacité à pouvoir réaliser une analyse multi-élémentaire dans un temps d'analyse très court, mais également de par l'application pédologique de ce procédé sous la forme de méthodes de maillage adaptables des terrains d'analyse. L'analyse LIBS étant résolue spatialement (au sens de l'analyse sur site) et rapide, il serait alors envisageable de ne cartographier que les zones pour lesquelles des concentrations supérieures à la norme seraient détectées. L'impact de cette apport dans le coût et la rapidité des travaux de remédiation de sites pollués serait très important car l'excavation de pelletées de sol pollué ne concernerait plus qu'une zone restreinte du

site et n'immobiliserait pas durablement les moyens d'enlèvement, dans l'attente du retour des résultats d'analyse.

Ce mémoire dévolu à l'évaluation de l'analyse LIBS sans calibration ne constitue par ailleurs qu'une partie des travaux d'ores et déjà menés en collaboration avec le BRGM au sujet de l'étude de la faisabilité d'une analyse LIBS déportée sur le terrain. On soulignera par ailleurs les travaux de Jean-Baptiste Sirven dans sa thèse consacrée à l'analyse multivariée de substrats d'horizons de sol contenant des métaux lourds [31] ou plus récemment ceux d'Amina Ismaël et qui seront bientôt exposés dans le cadre d'un mémoire de thèse.

II) Présentation générale de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS)

La spectroscopie LIBS (Laser Induced Breakdown spectroscopy) dans sa pratique actuelle ne s'est établie que dans les années 90, quand les progrès de l'instrumentation en termes de miniaturisation, mais également de robustesse et de fiabilité expérimentale ont rendu possible son utilisation de façon simple et routinière pour un utilisateur n'étant pas un expert de la spectroscopie des plasmas. Cependant, les principes fondamentaux utilisés dans la mise en œuvre d'expériences en LIBS puisent leurs racines bien avant cette décennie, remontant jusqu'au 19^{ème} siècle pour certains d'entre eux. Il paraît utile de faire un rapide historique des origines de la LIBS et de ses relations avec d'autres techniques expérimentales pour aborder ce travail tant les relations qu'entretiennent les chercheurs (et les utilisateurs) en LIBS avec d'autres communautés de spectroscopistes demeurent ténues, se nourrissant mutuellement de leurs progrès comme de leurs échecs.

Historiquement, la première technique d'analyse à avoir utilisé un plasma comme source afin de produire une analyse d'un échantillon est la spectroscopie de flamme, mise en œuvre durant la seconde moitié du XIX^{ème} siècle dans les travaux des physiciens allemands Gustav Kirchhoff, Robert Wilhelm Bunsen, ainsi que ceux du français Louis Georges Gouy. Cette technique, montrée en Figure 1.3, consiste à analyser le spectre atomique d'émission ou d'absorption d'une flamme (généralement générée par claquage électrique dans des mélanges de type air/acétylène ou N₂O/acétylène) dans laquelle passe un aérosol contenant l'échantillon à doser en solution à été une des premières à mettre en évidence le phénomène d'émission atomique (spectre discret composé de raies) et sa spécificité pour chaque élément. L'émission atomique en provenance de la flamme est ensuite collectée par des systèmes optiques achromatiques (miroirs) puis analysée à l'aide d'un système optique dispersif. Cette technique s'est depuis lors démocratisée et reste encore aujourd'hui largement usitée notamment dans les domaines de la conservation du patrimoine, en raison de sa faculté à mettre en évidence les signatures imputables à de nombreux matériaux inorganiques.

Au cours du XX^{ème} siècle, les progrès réalisés par la communauté scientifique dans la compréhension des phénomènes quantiques et thermodynamiques caractéristiques des sources de haute température ont permis aux techniques d'analyse atomique de franchir un nouveau palier de complexification. Dès lors, l'exploitation systématique de notions aussi diverses que l'émission atomique, les mécanismes d'élargissement des raies, ou la thermodynamique de la source

plasmagène, a permis dans un premier temps d'asseoir la fiabilité de la spectroscopie de flammes et de diversifier ses champs d'applications [32].

Dans un second temps, les avancées matérialisées dans le domaine de la génération et l'entretien de plasmas (le terme n'apparaît qu'en 1928 par l'intermédiaire du physicien américain Irving Langmuir) notamment par bobines radio fréquences, conduisent dans les années 1970 [33] à la réalisation d'une technique d'analyse spectrochimique capable de surpasser en termes de performances (limite de détection et de quantification d'un élément) celles de la spectrométrie de flamme : la spectrométrie par couplage à un plasma inductif, plus communément connue sous la désignation de son acronyme anglais ICP (Inductively Coupled Plasma).

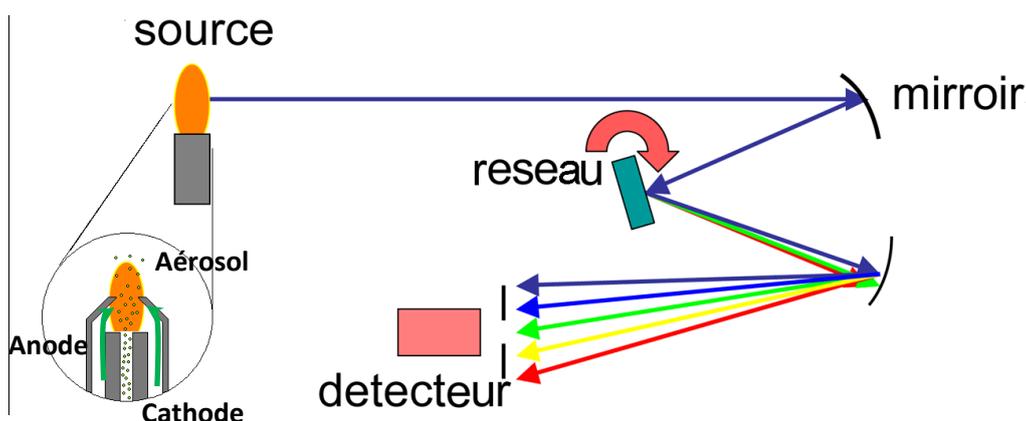


Figure 1.1 : Principe schématique de la spectrométrie de flamme. On a représenté le flux du gaz porteur par des flèches vertes. Voir le texte pour plus de détails.

Dans cette technique d'analyse chimique (illustrée par la Figure 1.4), la flamme est remplacée par un plasma généré à partir d'une bobine générant une excitation radiofréquences (généralement autour d'une fréquence de 40 kHz). Le champ électromagnétique crée permet de provoquer des collisions entre les particules chargées présentes naturellement au sein d'un gaz vecteur (d'argon) créant en retour un phénomène d'avalanche électronique et la naissance un plasma. Celui est alors confiné par le champ magnétique induit par les bobines, ce qui favorise sa stabilité.

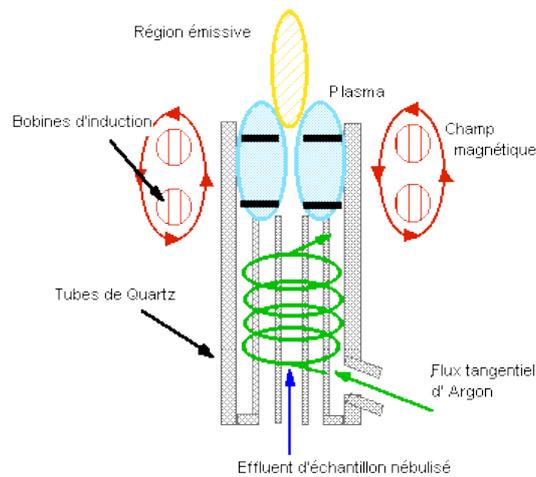


Figure 1.2 : Schéma de principe d'une torche à plasma couplé par induction (ICP). Des bobines magnétiques génèrent un champ radiofréquence (RF) et confinent le plasma qui permettra l'analyse élémentaire de solutions nébulisées. Tiré de [34].

On peut coupler à ce plasma une analyse optique par monochromateur ou bien encore analyser par spectrométrie de masse le flux d'analytes fractionnés dans le plasma, ce qui augmente considérablement la performance de l'instrumentation.

Actuellement, les applications ICP sont celles qui disposent de la meilleure sensibilité sur le marché des applications spectroscopiques, avec une limite de détection pouvant descendre jusqu'à moins d'une partie par milliard (ppb, pour billion).

Cependant l'inconvénient majeur jusqu'au début des années 1990 des techniques spectroscopiques destinées à l'analyse élémentaire, tenait dans le fait que leur haute technicité requiert un environnement stable et parfaitement contrôlable à l'image de celui fourni par un laboratoire, ce qui constitue un handicap majeur de façon à disposer d'une technique simple à mettre en œuvre sur n'importe quel terrain. Il faut ajouter à ce constat la complexité du protocole standard de préparation des échantillons. Ceux-ci peuvent être de natures très variées, mais doivent obligatoirement être passés en solution de façon à procéder à l'analyse. Pour les solides complexes, le passage dans une solution d'eau régale permet d'atteindre cet objectif, mais avec de nombreuses contraintes parmi lesquelles le temps requis pour cette dissolution n'est pas la moins importante. En conséquence, l'utilisation large de l'ICP est encore de nos jours une technique de laboratoire réservée aux structures bénéficiant d'une solide expertise en termes de procédures d'analyses et dont le coût d'utilisation reste élevé.

Parallèlement à cette évolution, un des événements majeurs dans la seconde moitié du XXème siècle fut le développement du laser (puis très vite du laser impulsif) sous l'impulsion notamment des travaux d'Alfred Kastler, Théodore Maiman et Charles Hard Townes. Ce nouvel outil a rapidement permis de générer de nouveaux types de plasma, plus denses et plus chauds que ceux typiquement générés en spectrométrie de flamme ou en ICP, simplement en focalisant à l'aide d'une lentille l'impulsion laser sur un échantillon. Au vu des avantages inhérents à la technologie laser : rapidité d'utilisation, destructivité beaucoup moins importante pour l'échantillon (à faible fluence) qu'en ICP, l'idée de développer une spectroscopie basée sur le phénomène d'ablation, à savoir la

création d'un panache de plasma par la focalisation d'une impulsion lumineuse à la surface d'un matériau s'est très vite imposée. Dès la fin des années 1960, des dispositifs commerciaux développés par des sociétés comme Zeiss en Allemagne ou Jarell-Ash aux Etats-Unis tentèrent d'exploiter ce nouveau secteur [35], sans malheureusement concurrencer sérieusement en termes de précision et de simplicité d'appareillage les techniques analytiques alors solidement implantées. Du fait de ces handicaps, la thématique connut alors une période de mise en sommeil qui allait durer jusqu'au début des années 1980.

Ce n'est que sous l'impulsion de Leon J. Radziemski et David A. Cremers et de leurs équipes au Los Alamos National Laboratory (Nouveau Mexique, Etats-Unis) [36] que la LIBS commença une période d'évolutions qui allaient l'amener au milieu des années 1990 quasiment sous la forme sous laquelle nous la connaissons aujourd'hui. C'est à cette époque que les spectroscopistes, tirant profit de l'avancée de l'instrumentation (miniaturisation des spectromètres, invention de caméras plus simples à utiliser comme la CCD puis plus tard l'iCCD) et d'une meilleure compréhension de la dynamique des plasmas induits par laser, purent marier ces principes et avancées avec les connaissances techniques et scientifiques déjà utilisées dans les techniques plasmas (ICP, flamme) préexistantes, et commencer à évaluer la sensibilité et la spécificité de la nouvelle technique.

Aujourd'hui la LIBS est une technique spectroscopique dont les performances sont reconnues dans un grand nombre de domaines, pour lesquels des outils industriels existent (procédés de tri de déchets « on-line », analyse d'alliages pour la métallurgie, détection de substrats en couches pour le nettoyage industriel, etc.). Cependant, après une décennie de maturité technique, la LIBS est toujours en proie à un certain nombre de difficultés, qu'elle partage avec beaucoup d'autres techniques spectroscopiques (tels que les effets de matrice, constamment retrouvés dans les techniques spectrochimiques basées sur le phénomène d'émission) ou bien qu'elle doit à sa propre nature (par exemple : quel lien y'a t'il entre une composition donnée par un plasma de quelques dizaines de μm^3 et celle d'un échantillon massif potentiellement inhomogène ?).

Afin de réussir le défi de concurrencer certaines autres techniques déjà établies (XRF, ICP, etc.) la LIBS pour la prochaine décennie pourrait être amenée à franchir un nouveau palier en termes de quantification de la composition d'un échantillon. Des méthodes d'analyse de spectres LIBS ont d'ores et déjà été proposées afin d'apporter une réponse à ces problèmes, mais leur utilisation reste encore entachée d'un certain nombre d'interrogations théoriques quant à leur validité. Cette thèse se propose d'apporter un certain nombre d'éléments de réponse quant à la validité de ces approches, et à l'aune de nos expériences, tant pratiques qu'en modélisation, nous nous efforcerons de constituer un cahier des charges permettant de meilleures performances lors d'analyses de spectres en LIBS.

a) Principes généraux de la méthode LIBS

Le principe de la spectroscopie LIBS consiste à focaliser une impulsion lumineuse énergétique à la surface d'un échantillon solide (voire à l'intérieur dans le cas de gaz, liquides, ou aérosols) et à analyser spectralement l'émission lumineuse du plasma produit par l'ablation de celui-ci à l'aide d'un dispositif de collection de lumière renvoyant cette dernière dans un spectromètre.

Le schéma d'une expérience LIBS standard en laboratoire est reproduit en Figure 1.5. Beaucoup de variantes de ce montage existent ; cependant le montage ci-dessous constitue la base commune à toutes les versions d'instrumentation LIBS qui existent à l'heure actuelle. Un laser infrarouge délivrant des impulsions lumineuses d'une durée de l'ordre de la nanoseconde (communément Nd : YAG à 1064 – 532 – 355 ou 266 nm) est focalisé sur une cible par une lentille en silice de distance focale ($f = 10$ cm) et crée un plasma. La lumière est collectée par une lentille achromatique et injectée dans une fibre optique à large bande spectrale (280 – 760 nm) reliée à un spectromètre ARYELLE 400 (Laser Technik Berlin) muni d'un détecteur CCD et d'un disque à multiples pales trouées (appelé chopper) tournant à une fréquence de 25 000 tours par minute.

Lorsqu'une « trouée » passe devant le capteur, le spectromètre déclenche le fonctionnement du laser suivant des délais pré-réglables sur le hardware et par l'intermédiaire du logiciel fourni avec le matériel. Ce dispositif permet d'ajuster la coïncidence entre les instants correspondant à la collecte du signal sur la CCD (pendant lequel une pale du rotor passe devant la fente d'entrée du spectromètre) et celle où le tir laser est effectué. Ceci permet de plus ou moins masquer le bremsstrahlung intense issu des premiers instants d'émission du plasma, tout en bénéficiant d'une intégration temporelle longue sur la CCD (de 233 μ s, délai fixe).

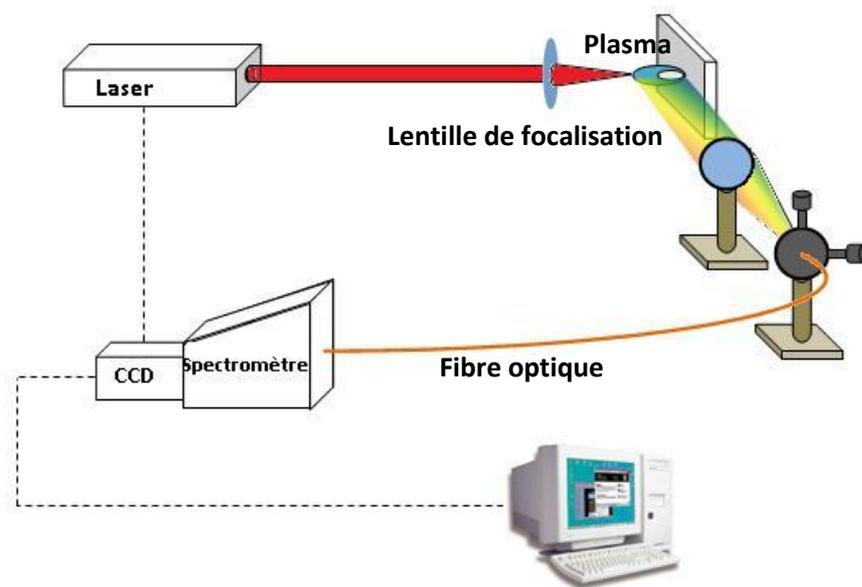


Figure 1.3 : Montage typique d'une expérience LIBS. Voir le texte pour la description.

Des spectres typiquement obtenus par le système de détection sont représentés en Figure 1.6 et Figure 1.7 dans le cas d'échantillons de fluorure de calcium (CaF_2) et de Pyrite de fer (FeS_2).

Comme on peut le voir dans ces figures, l'émissivité du plasma n'est pas uniforme en longueur d'onde. Les pics que l'on voit émerger du fond continu sont la signature spectrale des nombreuses espèces contenues dans le plasma, et sont dus aux désexcitations radiatives prenant place entre les niveaux atomiques de celles-ci.

En règle générale, on observe en LIBS les transitions issues d'atomes et ions une et deux fois ionisés. Il est également possible de distinguer de temps à autre l'empreinte spectrale de molécules diatomiques simples et se présentant sous l'aspect de bandes recelant de nombreuses têtes, comme indiqué dans le spectre témoin ci-dessus. La spectroscopie sur plasma induit par laser consiste à utiliser ces différents profils de façon à remonter qualitativement et quantitativement à la composition du plasma. Les notions brièvement abordées ci-dessus feront l'objet d'un descriptif plus élaboré au chapitre suivant.

Quelques remarques préliminaires sur lesquelles nous reviendrons peuvent d'ors et déjà être constatées. En premier lieu, dans le cas de la Pyrite de fer, l'extrême abondance des raies atomiques et ioniques du fer dans l'intervalle 280 – 760 nm (> 5000 !). Le soufre lui n'est détecté que de façon très médiocre à travers la raie du soufre ionisé à 545,38 nm. On remarquera également la très forte prévalence de bandes moléculaires rovibrationnelles issues de la molécule CaF dans le spectre de fluorine autour de 530, 590, et 620 nm [37] qui sont les seules signatures spectrales capables de révéler la présence du fluor dans l'intervalle spectral ici représenté.

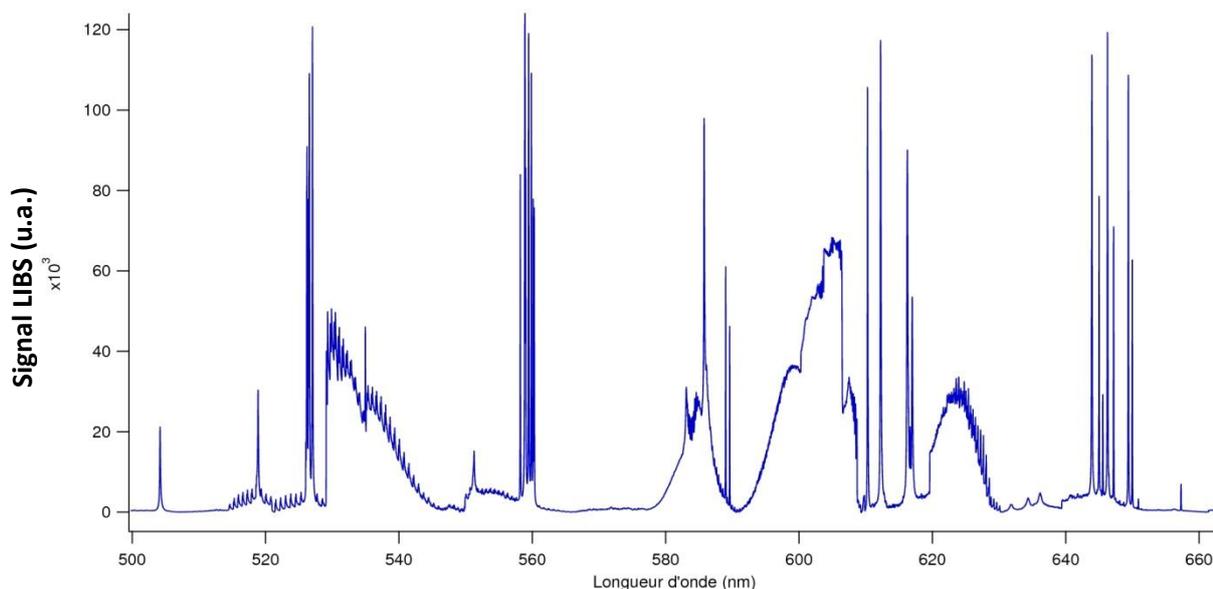


Figure 1.4 : Spectre d'émission d'un plasma de fluorine (CaF_2) généré à l'aide de 50 impulsions laser de 20 mJ, et enregistré avec un délai d'une microseconde par rapport à l'instant initial de formation du milieu avec un temps de pose de 230 μs .

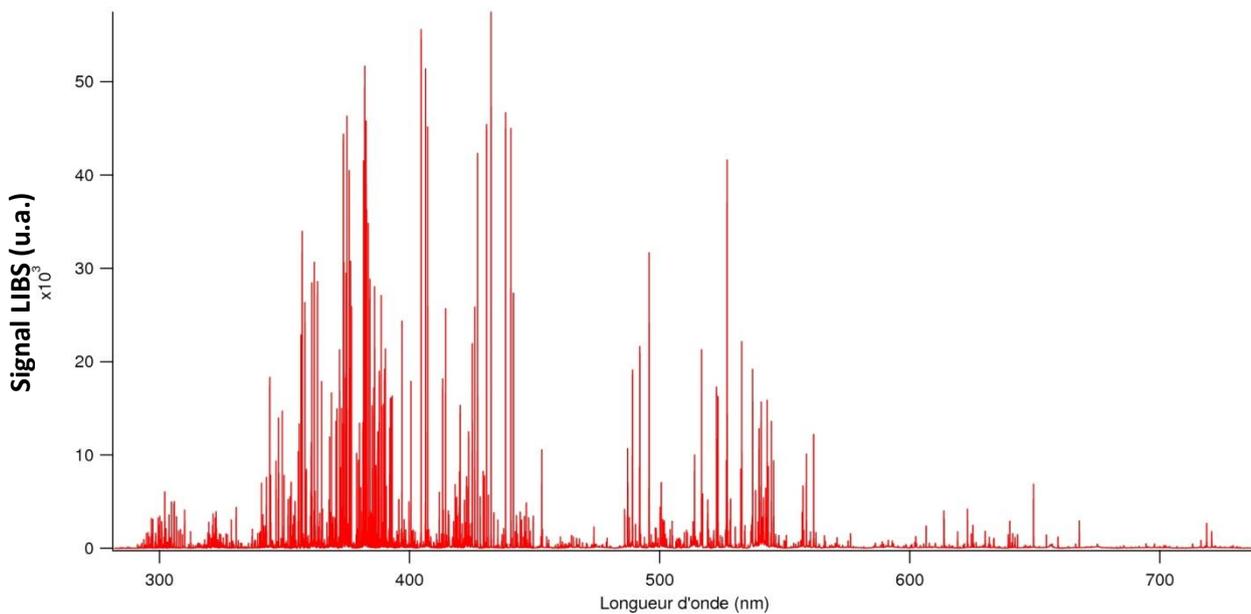


Figure 1.5 : Spectre de pyrite de fer (FeS₂) enregistré dans les mêmes conditions que le spectre en Fig. 1.6.

Comme expliqué ci-dessus, en raison de la versatilité très grande de l'appareillage utilisé en LIBS ; il est quasiment impossible de dégager plus en détails une fiche technique typique d'un montage utilisé en LIBS, tant la variété des sources laser, des modèles de spectromètres, voir même du montage utilisé pour transporter et collecter le signal, est grande.

Nous détaillerons donc ici des alternatives qui s'offrent au spectroscopiste lors du dimensionnement d'un appareil LIBS et tenterons, quand c'est possible, de dégager les choix techniques les plus retenus lors de l'étude d'échantillons solides à l'heure actuelle au sein de la communauté des chercheurs en LIBS.

- **La source laser :**

Le rôle de l'impulsion laser est de réaliser la génération et l'excitation du plasma à partir de la matière (quelques ng) que celle-ci arrache à la cible. En effet, si l'irradiance (densité surfacique de puissance) de l'impulsion concentrée à la surface du matériau à analyser parvient à excéder une valeur critique, caractéristique de l'échantillon, le matériau peut alors être vaporisé pour donner naissance à un plasma, gaz ionisé de haute température. Le laser étant la brique la plus élémentaire d'un montage de LIBS, ses spécifications et ses caractéristiques auront une influence sur l'expérience en raison de son rôle central dans le phénomène d'ablation et sur la répétabilité de celui-ci.

L'étude de l'influence des paramètres lasers sur les performances de la LIBS se confond largement avec les études de l'ablation laser. Incidemment sur ce sujet, beaucoup d'études comparatives ont à l'heure actuelle été menées en ce qui concerne l'effet de la longueur d'onde du laser, sa durée d'impulsion, sa focalisation et enfin la valeur de la fluence du laser.

- La longueur d'onde du laser est un paramètre important en ablation laser, particulièrement pour des impulsions laser ultra-courtes (de l'ordre de la nanoseconde voir de la femtoseconde) en raison du caractère plus ou moins pénétrant dans le matériau que celle-ci

peut revêtir. Dans le cas d'une cible comportant une forte proportion d'éléments métalliques, l'épaisseur de peau associée à l'interaction entre l'impulsion laser et l'échantillon est inversement proportionnelle à la pulsation de l'onde électromagnétique incidente : un laser UV ablatera ainsi moins profondément le matériau qu'un matériel délivrant des impulsions IR, ce qui impactera les procédures d'échantillonnage à réaliser en LIBS.

A l'inverse, le cas de matériaux semi-conducteurs ou isolants est plus complexe à analyser. On considère généralement plusieurs facteurs pouvant influencer la création d'un plasma sur ces substrats : les phénomènes d'évaporation, d'ionisation multi-photonique et/ou collisionnelle et enfin le bremsstrahlung inverse qui participent tous à modifier la nature de l'interaction laser matière. Aux fortes irradiances³ ($I > 10^{11}$ W.cm⁻²), l'ionisation multiphotonique est responsable de façon prédominante de l'ionisation du matériau. Dans ce cas, l'utilisation d'impulsions infrarouges peut représenter un handicap car il sera nécessaire d'absorber plus de photons simultanément qu'en UV du fait de la plus grande énergie véhiculée par chaque photon UV. Il en résultera généralement une ablation sur une portion d'échantillon plus importante en UV qu'en IR.

De surcroît, l'absorption de l'onde EM par Bremsstrahlung inverse étant plus prononcé en IR qu'en UV (du fait d'une dépendance en λ^2 de la section efficace de ce processus), on constate que le plasma généré en IR écrante plus fortement la radiation incidente qu'en UV. Le découplage entre l'onde EM et le matériau est donc favorisé en IR mais présente en contrepartie des plasmas de températures plus élevées.

A l'heure actuelle, l'usage du laser Nd : YAG dans ses quatre premières harmoniques (1064, 532, 355, et 266 nm) est extrêmement répandu en raison de son faible coût, et de sa facilité d'utilisation et d'entretien, avec une nette prédominance pour l'ablation à 1064 nm qui permet de disposer d'énergies par pulse plus importantes et donc d'atteindre des irradiances plus élevées.

- La durée d'impulsion utilisée pour les sources laser est extrêmement variable. Celle-ci peut être aussi courte que quelques dizaines de femtosecondes et peut atteindre quelques dizaines de nanosecondes. Ce paramètre peut être important, car les processus d'ablation mis en jeu sont de natures différentes entre les régimes nanoseconde et femtoseconde. Des comparaisons systématiques entre régimes nano, pico, et femtoseconde ont fait l'objet de nombreuses études, tant du point de vue de l'efficacité d'ablation [38] que de celui concernant les performances de la technique en termes de stœchiométrie du plasma [39] ou de la dynamique radiative de celui-ci [40]. Si en régime femtoseconde, plusieurs études ont mis en évidence une meilleure reproductibilité de l'ablation ainsi qu'une stœchiométrie de plasma mieux respectée (surtout à faibles fluences), en ce qui concerne la dynamique radiative du plasma (dans l'air), beaucoup d'études ont souligné que les deux régimes étaient très proches l'un de l'autre. A l'heure actuelle au vu de la finalité spectroscopique de la LIBS

³ Puissance lumineuse par unité de surface délivrée par le laser.

et pour des questions de coûts de fonctionnement, les dispositifs de la majorité des laboratoires de recherche sont équipés de système LIBS possédant de sources nanosecondes.

Néanmoins, un point important à mettre au crédit de l'ablation femtoseconde pourrait dans un proche avenir la distinguer de l'ablation nanoseconde et lui redonner un certain intérêt. En effet, les plasmas formés par impulsions nanosecondes possèdent un degré de fractionnement moindre que ceux formés en femtoseconde [41]. Le nombre d'atomes « isolés » dans le plasma est ainsi plus grand, et les agrégats et autres nanoparticules perturbatrices diminué. La LIBS étant une technique élémentaire basée sur l'émission atomique, on voit assez bien ici l'intérêt de disposer d'un plasma avec une population d'espèces atomiques supérieure en son sein.

- Le transport et la focalisation de l'impulsion laser constituent généralement une partie difficile à évaluer mais dont les répercussions sur l'expérience LIBS peuvent être extrêmement grandes. En raison de nombreuses aberrations chromatiques des systèmes optiques utilisés et de la grande imprécision sur le relevé de distance lentille-matériau, il arrive souvent que les caractéristiques de l'ablation puissent être grandement modifiées et que la tache focale au niveau du point d'impact du laser ne corresponde qu'approximativement à la distribution lumineuse énergétique originelle du laser (gaussienne). Pour solutionner ces problèmes et ainsi augmenter la reproductibilité de l'expérience, un grand nombre d'équipes tendent à utiliser de plus en plus systématiquement des systèmes corrigeant les défauts d'aberration optiques (doublets de lentilles) ou utilisant le plus possible de miroirs (y compris parabolique pour la focalisation de l'impulsion laser [42]). Tout l'intérêt du montage à miroirs tient dans le fait qu'il atténue profondément toute apparition de phénomènes optiques rendant la focalisation dépendante de la longueur d'onde (aberration chromatique). C'est bien sûr un atout considérable, dès lors qu'on se rappelle qu'il va de la précision de la méthode LIBS de transmettre un maximum d'intensité lumineuse au spectromètre. Rajoutons en outre qu'en matière de focalisation cette propriété est particulièrement utile à forte fluence laser en permettant d'éviter la génération de micro-plasmas en avant de la cible, issus d'une mauvaise redistribution de l'intensité laser en aval d'une lentille comportant des aberrations chromatiques [43].

Reste encore à pallier le second problème de distance entre le système focalisant l'impulsion et la surface de l'échantillon. Pour ce faire, un grand nombre de chercheurs et d'utilisateurs de LIBS ont adopté l'usage de placer le matériau à analyser à une certaine distance en avant du point de focalisation, de façon à ce que celui-ci soit situé sous la surface de l'échantillon. Cette configuration permet de tirer deux avantages : premièrement, elle assure de ne pas générer un claquage dans le milieu ambiant (à fortes fluences) en avant de l'échantillon, qui formerait un plasma « inutile » constitué principalement d'air et de peu de matière « utile ». Deuxièmement, il a été souvent pointé du doigt ([44], [45]) que les plasmas LIBS générés près du point de focalisation sont moins émissifs de ceux générés en avant de celui-ci. Aragon et al. [45] attribuent cette observation au fait qu'au foyer, où la fluence est maximale, le plasma formé est très dense et absorbe la plus grande partie de l'impulsion, par conséquent moins d'énergie est disponible pour exciter les raies d'intérêt. Ils montrent également qu'à la

distance où l'émission est la plus intense, les fluctuations tir à tir d'une raie du Ni⁺ sont pratiquement dix fois moins importantes qu'au foyer.

- L'irradiance (réliée à la fluence en J.cm⁻² pour une durée impulsionnelle constante) est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le domaine de l'ablation laser car comme rappelé précédemment, c'est un effet de seuil impliquant ce paramètre qui conditionne l'ionisation du matériau et la génération du plasma. Cette constatation implique qu'il est donc possible de générer un plasma émettant un spectre analytiquement exploitable en utilisant une quantité infime d'énergie à condition que le faisceau laser soit suffisamment focalisé pour dépasser localement le seuil en fluence caractéristique du matériau (de l'ordre de 10⁷-10⁸ W.cm⁻² pour les métaux ; il est plus élevé pour les diélectriques (environ 10⁹ W.cm⁻² pour la silice) et les semi-conducteurs, plus difficiles à ioniser).

Intuitivement lors de l'utilisation de lasers nanosecondes, l'utilisation de fluences élevées pourrait être perçue comme intéressante en vue de potentielles applications analytiques, le plasma atteignant alors un degré d'ionisation suffisant pour exprimer à la fois les raies des éléments ioniques et neutres d'intensités plus élevées comparativement à celles obtenues près du seuil d'ablation. Ce constat est établi par Wisbrun et al. [46] qui notent une augmentation monotone de l'intensité des raies avec la fluence, mais montrent que le rapport signal sur bruit sature rapidement. Jensen et al. [47] soulignent le fait qu'en diminuant la fluence, d'une part on diminue le rapport de l'intensité des raies ioniques sur celle des raies neutres, d'autre part on privilégie l'émission des raies ayant la plus faible énergie d'excitation — c'est-à-dire l'énergie du niveau supérieur de la raie. Ces observations sont cohérentes avec le fait que le plasma soit plus chaud lorsque la fluence est plus grande. Enfin Rieger et al. [48] obtiennent des limites de détection systématiquement plus basses (jusqu'à 30 %) en doublant la fluence sur la cible.

Si les observations de Jensen et al. concourent à favoriser l'utilisation de fluences élevées, à l'inverse, aux fluences très supérieures au seuil d'ablation, le processus de génération du plasma est accompagné d'effets thermiques très importants aussi bien en nanoseconde qu'en femtoseconde. Même si entre ces deux régimes, l'origine de ce phénomène est très différente [49], ceux-ci sont extrêmement pénalisants pour l'application quantitative de la LIBS. A titre d'exemple, Castle et al. [50] montrent que l'écart-type de l'intensité des raies d'émission, calculé à partir de 100 tirs laser sur une cible en translation, augmente avec la fluence.

Il n'existe à l'heure actuelle pas de règle générale en LIBS concernant la fluence nominale à utiliser en LIBS pour l'analyse d'un échantillon, celle à préconiser dépendant largement des éléments contenus en son sein. En particulier, certains éléments actuellement difficiles à détecter en LIBS tels que le carbone [51] ou l'arsenic [52] exigent des fluences très supérieures à la normale, voire des appareillages très différents de la pratique qu'un utilisateur de LIBS pourrait avoir habituellement.

- **Le spectromètre :**

Une expérience d'émission optique du type de celles menées en LIBS nécessite en général d'obtenir des spectres suffisamment riches en informations pour pouvoir être analysés et l'expérimentateur d'être suffisamment libéré des contraintes dues à l'instrumentation pour pouvoir s'affranchir d'étapes complexes de post-traitement, systématiquement pénalisantes pour la performance de l'analyse. Ces deux contraintes doivent donc être prises en compte par les

caractéristiques du spectromètre en LIBS pour que la prédiction puisse être d'une performance optimale. Cependant, malgré les avancées techniques réalisées au cours des vingt dernières années sur les systèmes de détection optiques, cet autre élément primordial d'un montage LIBS est certainement celui dont la configuration retenue peut être la plus fluctuante de toutes.

On dénombre principalement trois configurations de spectromètres utilisés en LIBS, avec une très nette prédilection néanmoins pour deux de celles-ci :

- Les spectromètres *Paschen-Runge* [53], peu utilisés en LIBS, contiennent un réseau standard qui diffracte la lumière incidente vers un ou plusieurs détecteurs ponctuels — photomultiplicateurs (PM) par exemple — disposés sur la circonférence d'un cercle de Rowland centré sur le réseau. Typiquement chaque détecteur est aligné dans la direction d'une raie d'émission particulière. Ce spectromètre est particulièrement utilisé dans des expériences conçues pour tirer avantage de la rapidité d'acquisition qu'offrent les photomultiplicateurs (jusqu'à quelques kHz, fréquences inaccessibles à l'heure actuelle aux capteurs iCCD).
- Les spectromètres *Czerny-Turner* sont les plus utilisés [53]. Ils sont composés d'une fente d'entrée, d'un premier miroir qui collimate le faisceau en direction du réseau, après lequel un second miroir image la fente dans le plan de sortie. Le détecteur est un capteur iCCD à une ou à deux dimensions.
- Les spectromètres *Echelle* munis de détecteurs iCCD ont commencé à être utilisés en LIBS il y a environ 15 ans [53], et sont à l'heure actuelle de plus en plus utilisés. L'originalité de ce type de spectromètres tient dans sa disposition de deux éléments optiques consécutivement placés sur le trajet de la lumière : tout d'abord un prisme qui disperse une première fois les longueurs d'ondes de l'émission, puis un réseau placé de manière à disperser une deuxième fois l'onde électromagnétique mais orthogonalement à la direction de dispersion du prisme. Le signal de sortie est donc une image à deux dimensions enregistrée par une matrice iCCD à partir de laquelle un algorithme calcule le spectre. Les systèmes Echelle associent ainsi large bande passante et haute résolution spectrale.

Si le spectromètre de Paschen-Runge est excessivement peu utilisé en raison de sa faible flexibilité d'utilisation (encombrement des détecteurs, impossibilité d'obtenir un spectre complet, etc.), à l'heure actuelle on réserve plutôt majoritairement le spectromètre Czerny-Turner aux études fondamentales ayant trait à la LIBS principalement en fonction de sa fonction réponse dépourvue de discontinuités (dus au changement entre les différents ordres de diffraction) au contraire du spectromètre échelle. Une deuxième raison venant se sur-ajouter à la précédente est l'étendue géométrique supérieure de celui-ci par rapport à celle de l'échelle, qui permet de collecter plus de photons en provenance du plasma [53]⁴. Le spectromètre Czerny-Turner est donc plus « lumineux » que son parent Echelle et permet donc en conséquence de générer le spectre de plasmas très éloignés du détecteur ou peu émissifs.

Le spectromètre Echelle quant à lui possède l'avantage de pouvoir obtenir avec pratiquement un seul plasma, un spectre de plusieurs centaines de nanomètres de large avec un pouvoir de résolution $\lambda/\Delta\lambda$ souvent supérieur à 5000. Cette propriété est un atout majeur en LIBS, où les protocoles

⁴ Pour donner un ordre d'idées, on peut retenir que l'étendue géométrique caractéristique d'un monochromateur de type Czerny-Turner est de l'ordre de quelques 10^{-2} mm².sr, contre quelques 10^{-5} mm².sr pour les spectromètres Echelle.

d'analyse nécessitent souvent d'utiliser un grand nombre de raies d'émission réparties en longueur d'onde parfois sur plusieurs centaines de nanomètres. Ce système permet ainsi de réaliser des analyses de façon beaucoup plus rapide et simple qu'avec un monochromateur standard. Cependant, les spectromètres Echelle peuvent souffrir également de phénomènes de saturation de raies intenses impossibles à éviter en raison du caractère global de leur acquisition. Dans ces cas, il convient d'être particulièrement attentif aux raies fantômes (généralement réparties uniformément et symétriquement autour de la raie saturée), issues de la saturation du capteur, et sans signification physique. Pour toutes ces raisons, en leur adjoignant la fonction réponse compliquée de l'appareillage précédemment évoquée, le spectromètre Echelle reste encore à l'heure actuelle majoritairement un instrument de laboratoire, milieu où l'environnement ainsi que les conditions expérimentales peuvent être aisément modifiées. Soulignons cependant que très récemment une nouvelle génération de spectromètres Echelle miniaturisés a vu le jour, permettant en théorie l'intégration de ceux-ci dans des solutions plus adaptées au terrain [54].

Quelques instruments déjà commercialisés et dévolues au domaine d'applications de terrain et fondées sur des montages de type Czerny-Turner existent cependant également. En particulier, il existe déjà des montages portables à faible focale et à grande ouverture ; lesquels sont généralement équipés de barrettes CCD en parallèle capables de fournir un spectre avec une résolution spectrale de l'ordre du nanomètre. Cette faible résolution exige en contrepartie d'éliminer du traitement un grand nombre de raies issues de multiplets non résolus, ce qui complique d'autant la difficulté de l'analyse. Pour être totalement complet, il est important de saisir que cette configuration permet d'obtenir un spectre entre 200 et 900 nm en recollant chaque spectre fourni par une barrette ICCD (tous pris sur des intervalles différents et de l'ordre de 80-90 nm). Sachant qu'il est difficile à l'heure actuelle de produire à l'échelle industrielle des barrettes ICCD disposant de rendement quantiques quasi-identiques, sans renchérir drastiquement le coût de la production, on convient assez facilement des limitations imposées par ce genre d'appareillage. En conséquence, hormis certaines solutions peu onéreuses et disposant de fonctions réponses aléatoires, le coût de conception de spectromètres Czerny-Turner de terrain fiables sur ce plan demeure assez élevé.

- **Le détecteur :**

Il faut prendre garde à ne pas confondre spectromètre et détecteur. Un spectromètre désigne simplement un appareillage muni d'éléments dispersifs permettant de séparer les différentes contributions spectrales du rayonnement. Ce dispositif est bien entendu toujours muni d'un détecteur, mais il faut bien comprendre qu'il n'existe pas de relation directe entre la nature du spectromètre et celle du détecteur : le dimensionnement de chacun de ces éléments peut donc être grandement dé-corrélé.

Cette délicate question du choix du détecteur, là encore non tranchée dans la pratique en LIBS, mérite d'être abordé dans une section qui lui est spécifiquement dédiée. A l'heure actuelle les pratiques expérimentales font coexister plusieurs types de détecteurs dont les deux plus connues sont la caméra CCD (Charge Coupled Device) et sa variante l'iCCD (Intensified Charge Coupled Device). Le choix à effectuer entre ces deux technologies se fait principalement en fonction du temps caractéristique à associer à la décroissance du signal LIBS.

Le capteur CCD [53] fonctionne sur le principe formalisé dans le cadre de la physique des semi-conducteurs de la conversion des photons incidents en courant par la création de paires électrons-trou. En fin d'acquisition du signal, les électrodes situées au dessus de cet ensemble imposent un potentiel de grille progressivement, de façon à faire se « vider » les électrons contenus dans chaque pixel dans le pixel voisin, et ainsi faire la lecture pixel par pixel du capteur.

Si ce type de capteur peut suffire dans la plupart des cas, lorsque l'on travaille à faible éclairage ou que l'on souhaite une résolution temporelle plus fine, on place un intensificateur devant le détecteur. Un intensificateur est formé d'une photocathode suivie d'une galette à microcanaux aux bornes de laquelle est appliquée une haute tension, et qui permet de multiplier les électrons arrachés à la photocathode. En sortie les électrons impactent une couche de phosphore qui émet à son tour de la lumière, collectée ensuite par un pavé de fibres optiques qui la guident jusqu'à la matrice CCD. Si le principe du capteur iCCD reste en grande partie le même que celui du capteur CCD, son coût bien plus élevé oblige à bien quantifier dans beaucoup de cas l'intérêt qu'apporterait l'ajout d'un étage amplificateur.

Le dimensionnement de cet étage de l'expérience peut être fortement conditionné par certaines grandeurs caractéristiques de l'interaction laser-matière. Pour exemple, on peut citer le cas d'équipes ayant étudié dynamique d'évolution radiative du panache. A l'image de Sirven et al. [40] on note qu'il existe une corrélation entre la fluence du laser utilisé et la durée de vie du plasma au début de la vie du plasma, et que le temps caractéristique de décroissance du signal augmente au fur et à mesure que le plasma s'éloigne de l'instant de sa formation. En partant de cette constatation, on comprend que la valeur des temps caractéristiques associés à ces différentes grandeurs, ainsi que la problématique d'utilisation de la spectroscopie LIBS sont déterminants pour trancher la question du choix préférentiel du capteur requis.

Du point de vue des taux caractéristiques d'évolution des grandeurs physiques d'un plasma LIBS (par exemple, celles associées à son spectre d'émission), un capteur CCD doté d'une électronique standard atteint communément des temps de réponse de 0.1 à 1 μ s. Si l'on s'intéresse à des applications en LIBS qui nécessitent une connaissance de l'émission du plasma à des instants très éloignés de celui de sa formation (quelques μ s après typiquement) comme c'est par exemple le cas théoriquement en CF-LIBS (cf. chapitre 2), cette instrumentation doit en théorie suffire car la dynamique du plasma est alors beaucoup plus lente qu'à ses débuts et typiquement dans cette gamme temporelle. A l'inverse, des procédures LIBS utilisant des échantillons requérant un appareillage sous vide (conditions sous lesquelles l'évolution du plasma est très rapide) ou bien exploitant des raies que l'on n'observe que durant un laps de temps très bref (i.e quelques centaines de ns au maximum), ne pourront à l'évidence pas être satisfaites par un appareillage classique, et un équipement en capteur iCCD doit alors être envisagé.

Notons pour terminer que d'autres détecteurs apparaissent au fil des ans, qui améliorent les performances des systèmes existants et/ou qui ouvrent de nouvelles possibilités d'expérimentation. Citons la nouvelle génération d'iCCD dont l'efficacité quantique va jusqu'à 900 nm permettant d'explorer le proche infrarouge (utiles pour traquer notamment les signaux de composés organiques impliqués dans la formation de molécules organiques [55]), ou encore la barrette de photodiodes Geiger, dont l'extrême sensibilité permet de détecter de très faibles niveaux de signal. On peut s'attendre à l'avenir, par exemple avec l'arrivée de technologies CMOS moins coûteuses et de plus en plus performantes, à de nouveaux bouleversements dans les technologies des capteurs, offrant par la même des facilités plus grandes pour la réalisation d'expériences LIBS [56].

- **Collecte et transport du signal LIBS :**

Rappelons d'emblée pour bien fixer les idées que toute la difficulté de la LIBS est caractérisée par la particularité de ne pouvoir récolter la lumière émise par le plasma que sur quelques 10^{-4} à 10^{-1} stéradians au maximum soit de un dixième à un dixmillième des photons émis par le plasma [53] ! La pluralité des systèmes utilisant la spectroscopie LIBS incite à adopter des

dispositifs de collecte du signal divers apportant tous leur lot de limitations plus ou moins handicapantes pour le traitement de celui-ci. Différents systèmes de collecte peuvent être envisagés pour cela. Nous discuterons brièvement de ceux qui constituent à l'heure actuelle les principales configurations de récolte de photons en LIBS.

Le plus largement employé consiste à placer à proximité du plasma une fibre optique reliée au spectromètre. La fraction de lumière ainsi récupérée (de l'ordre de 10^{-4}) dépend alors de l'ouverture numérique de la fibre, de son diamètre de coeur et de sa distance au point d'impact sur l'échantillon. Une variante de cette technique consiste à imager le plasma à l'entrée de la fibre à l'aide d'un système optique de collecte de plus grande ouverture numérique, ce qui permet d'augmenter spectaculairement la quantité de signal⁵.

La fibre, placée généralement sur le côté du plasma, n'étant pas un dispositif conçu pour collecter préférentiellement une direction de propagation de l'émission lumineuse du plasma, il en découle que l'émission récoltée est intégrée spatialement. Ce fait évite d'interpréter une fluctuation locale d'émission à l'intérieur du plasma comme une variation de la concentration de l'analyte, mais pénalise certaines méthodes requérant une analyse spatiale de l'émission [41].

Il est également possible d'utiliser un faisceau de fibres plutôt qu'une fibre unique afin d'obtenir une résolution spatiale par tranche. Un autre montage répandu consiste à collecter la lumière dans la direction de la plume à l'aide d'un miroir à 45° percé en son centre pour laisser passer le laser. Cette configuration présente l'avantage d'être robuste du point de vue mécanique et de n'être pas sensible au déplacement axial du plasma lorsque plusieurs tirs laser sont accumulés au même endroit. Elle permet d'avoir accès à une résolution radiale de l'émission.

Enfin, une autre possibilité consiste à imager le plasma directement à l'entrée du spectromètre (pour des fractions de collecte variable allant de quelques 10^{-3} à 10^{-2} [53]). Dans ce cas on privilégiera un système optique à miroirs de façon à s'affranchir des aberrations chromatiques. Idéalement, que le dispositif de collecte soit fibré ou pas, on fera en sorte que son ouverture image égale l'ouverture d'entrée du spectromètre de façon à ne pas perdre de flux et à profiter de toute la surface du détecteur.

Le plasma LIBS étant un milieu hautement inhomogène, caractérisé par des gradients de concentrations d'espèces et de températures, ses variations spatiales impliquent que des précautions doivent être prises pour le caractériser. Ainsi il a été montré que la mesure de la température d'excitation électronique (T_{exc}) à partir de spectres intégrés spatialement donnait des résultats très imprécis et très dépendants des raies d'émission choisies [57]. De même, pour un délai donné, l'intensité des raies des éléments est fonction de la distance à la surface, ce qui implique que la sensibilité de la courbe d'étalonnage passe par un optimum en fonction de cette distance [58]. De façon additionnelle, cet argument plaide également pour l'utilisation de fenêtres d'acquisition courtes par rapport aux temps caractéristiques d'évolution du plasma, de façon à s'affranchir le plus possible de variations incontrôlées dans les rapports de raies, dues à cet effet, mais également aux effets temporels de variation de densité électronique au sein du plasma. Réciproquement, la distribution des constituants de l'échantillon dans le plasma n'est pas identique pour tous les éléments, ni même pour les degrés d'ionisation d'un même élément [57] ! Dans ce cas une détection résolue spatialement peut entraîner une erreur sur la mesure quantitative.

⁵ Pour des fibres d'angle d'acceptance allant de 12 à 25 degrés, on obtient des fractions de collecte de l'ordre de quelques 10^{-1} .

b) Atouts et limites actuelles de la méthode

Les progrès accomplis dans le développement des instruments d'analyse spectroscopique et dans la compréhension de la physique des lasers et des plasmas n'expliqueraient pas l'engouement croissant pour les techniques spectrochimiques (dont la LIBS fait partie), si celles-ci ne possédaient pas d'avantages inédits à valoriser au regard des autres techniques présentes sur le marché concurrentiel et encombré des techniques analytiques.

C'est la nature de la source laser et sa configuration d'utilisation qui constituent le premier lot d'atouts que possède la spectroscopie LIBS. Cet élément fondamental d'un montage en LIBS possède en effet d'indéniables atouts de rapidité, ainsi que de versatilité (en longueur d'onde, énergie, etc.) qui permettent d'allier un temps potentiellement court d'analyse et une très grande flexibilité d'adaptation aux besoins de l'expérimentateur. Tout comme la LA-ICP avec laquelle elle partage ces avantages, la LIBS peut permettre d'exploiter la possibilité d'analyser localement et de façon quasi non destructive un matériau, mettant ainsi à profit la forte concentration spatiale en énergie lumineuse engendrée par la focalisation d'un faisceau laser à la surface d'un échantillon. Le spot laser ainsi formé au point focal offre alors l'avantage unique de pouvoir discrétiser l'analyse de l'échantillon à des échelles de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Avec des systèmes de focalisation adaptés et de grande ouverture numérique (par exemple un objectif de microscope, on appelle alors la technique « micro LIBS » [59]), la LIBS constitue une des seules techniques spectroscopiques à ce jour capables de réaliser des cartographies micrométriques élémentaires de façon simple et dans un délai court. Contrairement à sa consœur, l'ICP par ablation laser, celle-ci ne nécessite **généralement** pas de gaz « tampon » et dans le cas contraire dans des quantités très inférieures à celles réclamées en ICP (où un flux constant d'argon de haute pureté est généralement utilisé pour transporter les particules extraites du panache de plasma), ce qui amoindrit drastiquement le coût potentiel d'analyse [27].

En second lieu, la génération d'un plasma comme source lumineuse suscite également un certain nombre d'avantages non négligeables. Au premier rang de ceux-ci figure la génération indifférenciée du milieu plasmatique suivant la nature de l'échantillon à analyser, qui permet d'adapter des analyses LIBS de façon flexible à une très grande variété de types de substrats (solide, liquide, gaz, aérosol, gel, etc.). En outre, la spectroscopie LIBS permet d'exploiter le caractère très collisionnel des plasmas pour révéler certains éléments émissifs autrement difficiles à observer, ce qui est le cas notamment des éléments légers comme le lithium [60] ou le béryllium).

En dernier lieu, il est important de noter les avantages très importants issus des principes d'utilisation de la LIBS qui constituent encore à ce jour des atouts inégalés par les autres techniques d'analyse et porteurs de nombreuses applications. A ce titre, l'un des aspects les plus valorisés de la LIBS est son potentiel d'analyse délocalisée qui autorise un utilisateur à faire feu sur une cible distante et à analyser à grande distance l'émission du plasma. Cette particularité est spécialement utile dans l'analyse d'échantillons soumis à des conditions extrêmes (industrie du nucléaire, explosifs, échantillons bactériologiques dangereux, etc.), pour lesquels des brevets et des instruments de terrain ont d'ores et déjà été conçus. L'affaire de l'anthrax à l'automne 2001 a par exemple permis à l'Army Research Laboratory associé à l'entreprise Ocean Optics (États-Unis) d'apporter une solution basée sur la LIBS pour l'identification et la différenciation de matériels biologiques (spores, bactéries...) [61]. D'autres groupes de recherche ont exploité cet avantage pour tirer à distance sur

des engins ou objets explosifs ([62], [63]), voire l'ont combiné à la faculté d'analyse très rapide de spectres LIBS pour trier en ligne les déchets issus de l'industrie métallurgique [64].

Cependant bien souvent, la LIBS possède les défauts associés aux qualités qui lui sont propres. D'un point de vue pratique en effet, si une source laser peut procurer des améliorations significatives, dans le cas de l'analyse de substrats très inhomogènes, l'effet de taille d'analyse induit par la dimension du faisceau devient de plus en plus important et il subsiste alors un obstacle quant à comparer le résultat d'une analyse LIBS d'un tel matériau avec celle d'une technique d'analyse certifiée telle que l'ICP-MS, pour laquelle le volume d'échantillon nécessaire pour conduire un dosage est beaucoup plus important. Outre la représentativité de l'analyse LIBS locale de ce type d'échantillon par rapport au résultat d'une analyse beaucoup plus moyennée en volume, répondre à cette question toujours à l'heure actuelle en suspens permettrait de positionner dans un cadre général l'apport de la technique LIBS par rapport aux autres techniques d'analyses élémentaires certifiées par les organismes de métrologie (NIST aux USA, BAM en Allemagne) et par les sociétés de normalisation (AFNOR en France, ANSI-ASTM aux USA, BSI au Royaume-Uni, etc.).

Outre cet inconvénient, la plupart des limites actuellement identifiées de la LIBS sont des questions ayant trait aux performances et à la justesse analytique de la méthode pour des échantillons complexes. Un exemple concret, tel que l'examen attentif de la littérature dévolue en spectroscopie sur plasma induit par laser à l'étude de sols pollués, montre qu'en dépit des progrès accomplis en matière de compréhension de la physique des plasmas froids, beaucoup d'expériences portent encore essentiellement sur des aspects qualitatifs de détection de raies atomiques ([65],[66]) et que peu ont encore franchi l'étape de la quantification de tous les éléments présents dans le substrat analysé (hormis peut être [67]). Les raisons à cela sont multiples.

De prime abord, nous pouvons souligner que la spectroscopie LIBS est encore loin de pouvoir prétendre détecter **avec la même aisance** tous les éléments du tableau périodique présents dans des matrices complexes. Parmi les éléments généralement difficiles à observer dans des conditions LIBS standard (dans l'air à pression atmosphérique) se trouvent en particulier certains éléments toxiques comme l'arsenic ou le sélénium, les halogénures (fluor et chlore en premier lieu (cf. chapitre 2)), ainsi que des éléments comme le carbone dont les raies se trouvent dans l'UV lointain (193,1 nm – 247,8 nm) et qui souffrent soit de la faible transparence de l'air à ces longueurs d'onde.

En sus de cela, il nous faut considérer que beaucoup de composés complexes contiennent en outre des éléments très émissifs en proportion usuellement suffisantes pour masquer (ou complexifier) l'émission d'atomes ou d'ions situés dans la même gamme spectrale. Ce phénomène courant en spectrochimie, et connu sous le nom de phénomène d'**interférence spectrale**, est particulièrement pénalisant pour l'analyse de spectres. Des éléments lourds tels que le fer, le titane, ou le molybdène sont de parfaits archétypes d'éléments susceptibles de provoquer des interférences spectrales (notamment pour la raie du carbone à 247,8 nm qui peut être perturbée par d'autres raies intenses de fer ou de tungstène). A titre d'exemple, il est aisé au vu de la Figure 1.7 de prendre conscience de la difficulté majeure qui s'impose au praticien LIBS dans sa tâche d'identification, sitôt qu'un élément possède une transition dans le même intervalle de longueur d'ondes qu'un élément comme le fer (on citera également le titane, le tungstène, ou le molybdène comme éléments très riches en raies).

Pour finir de façon plus spécifique, mais dans la droite lignée de ce travail de thèse, il est intéressant de noter que certaines méthodes quantitatives utilisées en LIBS n'exigent pas seulement la détection de **plusieurs** raies dépourvues des problèmes cités ci-dessus, mais dotées également de niveaux atomiques (en particulier supérieurs) suffisamment espacés en énergie pour que la précision de la méthode s'en trouve grandement améliorée. Si dans ce type d'études [42] le fer est l'élément choisi

par excellence (avec parfois d'autres métaux lourds comme le nickel), il n'en va pas de même pour certaines matrices où de tels éléments sont absents, ou en très faible quantité. Finissons par souligner l'importance des phénomènes d'auto-absorption et d'inhomogénéité du plasma, très difficiles à quantifier sauf dans les cas les plus extrêmes, mais dont les effets peuvent influencer de manière significative sur l'allure du spectre final (notamment des transitions branchées sur le niveau fondamental) à traiter.

A la lumière de ces particularités, nous pouvons nous interroger sur la compétitivité des performances de la LIBS en regard de la fluorescence X (souvent abrégée en XRF), technique usuellement citée comme située dans la même niche, notamment de par sa faculté à pouvoir réaliser des mesures sans étalonnages, ainsi que résolues spatialement.

Le principe de la XRF consiste à soumettre un échantillon à un rayonnement X intense, ce qui a pour effet d'ioniser les atomes en éjectant les électrons situés sur les couches électroniques internes proches du noyau [68]. L'atome revient ensuite à un état stable par réorganisation de son nuage électronique. Cette vacance est comblée par un électron issu d'une couche plus externe, ce qui génère une transition radiative qui se manifeste par l'émission d'un photon de fluorescence X d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux de départ et d'arrivée de l'électron recombiné, laquelle est généralement bien supérieure à celle mise en jeu lors de l'occurrence de transitions radiatives « classiques » en couches externes. Comme ces dernières, elles constituent la signature de l'atome émetteur. En mesurant l'intensité de la fluorescence à chaque énergie, on obtient un spectre de raies d'émission X qui dépend de la composition de l'échantillon. On peut alors déterminer la teneur totale en tous les éléments de l'échantillon ayant un numéro atomique supérieur à une certaine valeur, qui dépend de l'énergie d'excitation (les atomes de faible masse atomique exhibant un faible rendement de fluorescence).

Des systèmes portables de fluorescence X sont par ailleurs déjà disponibles dans le commerce. Ils se présentent sous la forme d'un « pistolet » et ont une autonomie de quelques heures. Le rayonnement excitateur est généré par des mini-tubes à rayons X : des électrons émis par un filament chauffé (cathode) sont accélérés par une différence de potentiel. En arrivant sur l'anticathode (cible) ils excitent les atomes, qui émettent les raies de fluorescence X caractéristiques de la cible. ; un détecteur monocanal permet de compter les photons de fluorescence. La mesure est faite en surface ou après un prélèvement manuel peu profond ; elle est rapide — de l'ordre de la minute — sauf en dessous d'une concentration critique estimée à 20 ppm [69], multi élémentaire, non destructive et ne requiert qu'une préparation minimale de l'échantillon (séchage et compactage).

L'identification des métaux lourds est immédiate à partir du spectre de fluorescence puisque les raies d'émission X sont bien référencées pour chaque élément. En revanche, la mesure quantitative peut devenir ardue à mener. Elle repose soit sur le tracé d'une courbe d'étalonnage (inapplicable dans le cas de sols pollués aux matrices très diverses), soit sur des algorithmes qui calculent la composition de l'échantillon à partir du spectre. Ces algorithmes sont calibrés à partir d'un échantillon de composition proche de celle du sol à mesurer — c'est-à-dire composé qualitativement des mêmes éléments majeurs —, et sont ensuite censés tenir compte des effets de matrice en modélisant les interactions entre les différents atomes. La question de définir jusqu'à quel point on peut parler de matrice « proche » étant ici éludée, seule l'expérience du terrain permet a priori de trancher sur la justesse manifeste ou non de cette méthode.

Dans sa thèse soutenue en Septembre 2006 [31], Jean-Baptiste Sirven mentionne le point de vue d'un collaborateur issu de la société Antea, spécialisée dans la dépollution des sols, qui a testé le

système sur site en conditions réelles. Celui-ci est décrit comme ayant rapporté une variabilité très importante des mesures, les rendant inexploitable.

A l'heure actuelle, le marché de la spectroscopie XRF semble s'ouvrir en France, avec l'apparition de concurrents à la technologie historiquement développée en XRF. Cependant, au regard de préconisations issues de centres de transfert technologiques [70] ou de normes déjà existantes relatives à l'analyse par fluorescence X, il ne nous apparaît pas que celle-ci ait encore permis d'exhiber des résultats significativement meilleurs qu'en LIBS dans le cas très complexe des sols pollués.

Les différents objectifs que nous avons cherché à poursuivre dans ce travail de thèse ont eu bien entendu des conséquences sur l'instrumentation utilisée. Nous détaillerons cette question d'instrumentation dans chaque chapitre, mais il convient dès à présent que retenir que si l'instrumentation disponible à Bordeaux semblait suffisamment robuste et présentait un certain nombre d'avantages non négligeables (grande performance en termes de rapport signal sur bruit grâce à une caméra CCD refroidie, instrumentation simple à manier et donc compatible avec un usage applicatif, etc.), bien vite il nous est apparu que cette instrumentation ne serait pas suffisante pour mettre à jour les différents biais pouvant apparaître lors de traitements en LIBS sans calibration. En particulier pour réaliser expérimentalement certaines vérifications telles que la critique des graphes de Boltzmann et de l'équilibre thermodynamique local (cf. section suivante), il est devenu manifeste qu'il devenait indispensable de pouvoir également disposer de données basées sur des expériences résolues en temps, i.e. de disposer d'un montage présentant a minima une iCCD.

Pour cette raison, et parce qu'il est dans l'intérêt de l'étude de pouvoir comparer les performances de la CF-LIBS lors de l'utilisation de la méthode sur des échantillons similaires, mais sur des bancs expérimentaux différents, nous avons choisi de collaborer avec les laboratoires GREMI de Bourges et de l'Université Jagiellon de Cracovie sur l'aspect fondamental de la spectroscopie LIBS et d'engager des expériences communes avec les laboratoires LASIM de Lyon et du LP3 à Marseille du point de vue de la technique de LIBS sans étalonnage à proprement parler. Il sera fait mention de ces partenariats le cas échéant dans ce travail de thèse.

III) L'analyse LIBS sans calibration

De façon préliminaire à tout développement, nous attirons l'attention du lecteur sur l'aspect parcellaire de ce travail, eu égard au vaste nombre de techniques d'analyses qui peuvent désormais prétendre s'inscrire dans la thématique des méthodes d'analyses LIBS sans calibration.

Comme nous le verrons plus loin au chapitre 2, outre la CF-LIBS développée principalement à partir de 1999 par des équipes italiennes [71], plusieurs autres approches se distinguant de l'approche de Ciucci et al. et encore testées à des degrés divers ont depuis été proposées ([72], [73], [74]). La comparaison de nos résultats avec d'autres techniques d'analyse sans calibration ne sera donc effectuée que dans les rares cas de spectres ayant pu profiter d'un travail de mise en commun des savoir faire accumulés en la matière.

On retiendra donc que la méthode d'analyse employée dans toute la suite de ce travail et désignée par l'expression « analyse LIBS sans calibration » se réfère, sauf mention contraire, à la technique CF-LIBS de Ciucci et al. Toutes les notions évoquées dans les paragraphes suivants étant revues en détail tout au long de ce travail de thèse, nous ne présenterons ici que les grandes lignes de la méthode proposée par Ciucci et al.

La CF-LIBS repose sur plusieurs fondements : en premier lieu des hypothèses d'idéalité en ce qui concerne l'état du plasma, et en second lieu l'utilisation de méthodes génériques de diagnostic de plasmas et appliquées au cas de plasmas denses et froids induits par laser. Dans cette partie, ces deux aspects seront abordés brièvement pour connaître ensuite un traitement détaillé dans des chapitres ultérieurs de ce manuscrit.

a) Hypothèses physiques de travail

L'application de la technique de Calibration Free LIBS est soumise à des conditions souvent rencontrées dans d'autres branches utilisant des techniques d'analyses spectroscopiques du rayonnement émis par des plasmas. Celles-ci seront plus détaillées dans le chapitre suivant ; cependant la présentation de la spectroscopie LIBS sans calibration impose d'ores et déjà d'aborder brièvement celles-ci.

Pour que son émission puisse être analysable en CF-LIBS, les caractéristiques du plasma induit par laser doivent être le plus proche possible des configurations détaillées ci-après.

- **Le plasma doit être en tout point à l'équilibre thermodynamique local**, de façon à pouvoir appliquer des formules simplificatrices pour expliciter la répartition de charge entre les particules du plasma (équation de Saha) ainsi que le degré de liberté interne de chacune d'entre elles (équation de Maxwell-Boltzmann). En outre, d'un point de vue expérimental, la notion d'équilibre thermodynamique implique que **toutes les températures associées aux espèces de particules au sein du plasma ou à leurs degrés de liberté sont égales**, aux incertitudes dues à leurs mesures près.

A l'heure actuelle [75], on vérifie le plus souvent l'applicabilité de cette condition à l'aide de critères quantitatifs sur la densité électronique du plasma. Le critère de Mac Whirter [76], éventuellement modifié par Fujimoto [77] est le plus utilisé. Le plasma est généralement considéré comme suffisamment proche de l'équilibre thermodynamique local lorsque la condition suivante est vérifiée

$$n_e \geq 1,6 \times 10^{12} \sqrt{T_e} (\Delta E)^3$$

Où l'on a n_e la densité électronique (en cm^{-3}), T_e la température électronique du milieu (en K) et ΔE est la quantité d'énergie (en eV) mise en jeu par la transition la plus large d'un élément donné.

- Les formules simplificatrices basées sur la relation de Maxwell-Boltzmann n'étant valables que dans le cas de l'émissivité, paramètre local, **le plasma doit exhiber une répartition uniforme en densité et température électroniques** de façon à pouvoir vérifier une relation linéaire entre émissivité et intensité intégrée sur tout le volume du plasma. Cette morphologie particulière du plasma est le plus souvent supposée dans les études portant sur l'analyse LIBS sans calibration de spectres intégrés.

Si une vérification est faite et que tel n'est pas le cas, il est alors possible de réduire la partie du plasma observée en imageant celui-ci sur la fente d'un spectromètre de Czerny-Turner et en effectuant un traitement de l'image obtenue de façon à prendre en compte la distribution radiale en émission du plasma [57]. Dans le cas d'un plasma exhibant une symétrie

cylindrique, cas très courant dans le cadre de l'ablation laser, cette procédure est appelée l'Inversion d'Abel.

Ces deux étapes rendant le traitement plus délicat, elles ne sont pas systématiquement effectuées dans les publications testant la validité de la CF-LIBS [75]. Dans ce cas, il a été démontré que des erreurs de justesse dans le déroulement de la procédure CF-LIBS pouvaient alors apparaître ([57], [79]).

- **L'évolution des caractéristiques du plasma doit être la plus stationnaire possible.** Cette condition est nécessaire pour que les paramètres physiques du plasma soient aussi peu entachés que possible d'un effet de moyenne temporelle due à la rapide variation de ceux-ci durant la durée d'acquisition du rayonnement.

Le plasma induit par laser étant un objet hautement transitoire n'excédant pas plus de quelques microsecondes de durée de vie, il est donc a priori soumis à une rapide évolution de ses propriétés. Cependant, il est relativement classique de démontrer expérimentalement que cette évolution est moins marquée au-delà d'un certain délai (généralement 1 à 2 μ s) [80].

La pratique recommande en conséquence d'attendre l'atteinte de ces délais pour commencer à enregistrer le spectre émis par le plasma ([71], [81]). Il est de plus profitable, si l'on a à sa disposition un capteur CCD intensifié, de choisir un temps de porte court (quelques dizaines de nanosecondes suffisent en règle générale) afin de minimiser le plus possible l'importance de cet effet. Il faut toutefois garder à l'esprit que le choix des bons paramètres d'acquisition étant souvent issu d'un compromis entre la dynamique d'accumulation du signal et le bruit de comptage de celui-ci, ces recommandations peuvent parfois être amenées à varier de façon substantielle.

- **La composition du plasma est supposée comme étant stœchiométrique par rapport à la matrice considérée.**

Cette hypothèse est primordiale dans le sens où si celle-ci n'est pas respectée, il ne serait alors possible que de simplement remonter qu'à la composition élémentaire du plasma. Dans le cas d'une ablation non stœchiométrique, cette dernière n'étant pas simplement corrélée à la composition élémentaire du substrat, il ne serait alors pas simple de la déduire d'une mesure LIBS, ce qui compliquerait sérieusement la méthode.

Ces paramètres constituent le cœur hypothétique de la méthode et sont généralement reconnus comme étant les principales causes d'incertitudes concernant les résultats quantitatifs fruits des travaux tirant profit de la LIBS sans calibration.

D'autres causes secondaires dégradant significativement les résultats obtenus en CF-LIBS ont pu être identifiées. Ces déviations sont le plus souvent rectifiables à l'aide de méthodes correctives constituant des modules additionnels à la technique de base décrite par Ciucci et al. Les deux plus souvent identifiés sont l'auto-absorption des raies d'émission et la détection parcellaire de certains éléments composant la matrice.

Si ces deux problèmes auront chacun une illustration concrète dans ce manuscrit, l'auto-absorption peut par sa fréquence définir une quatrième condition d'applicabilité de la technique dans sa version la plus épurée : **le plasma doit être optiquement fin aux longueurs d'ondes correspondant aux**

transitions atomiques utilisées lors du traitement du spectre. Dans le cas contraire, de nombreuses méthodes de vérification [82] et/ou de prise en compte de cette complication ont été proposées [83].

b) Organigramme simplifié d'utilisation de la technique

Sur la base de ces principes, l'utilisateur de CF-LIBS fait alors appel à des techniques de diagnostic de l'émission du plasma permettant de remonter à la température électronique T_e (eV ou K) et à la densité électronique n_e (en cm^{-3}) lesquels constituent les deux paramètres fondamentaux de l'analyse sans calibration.

i) Tracé d'un graphe de Boltzmann / de Saha-Boltzmann

La première étape de la procédure de traitement du spectre LIBS est donc de ce fait la réalisation d'un diagramme de Boltzmann ou d'un graphique de Saha-Boltzmann (dénommés ensuite sous la forme de l'acronyme BP ou SBP pour Boltzmann ou Saha-Boltzmann plots) pour évaluer T_e d'une part, et la mesure de l'élargissement Stark d'une raie d'émission présente dans le spectre pour la détermination de n_e d'autre part.

Dans la formulation de CF-LIBS la plus aisée, on réalise un graphe Boltzmann pour l'ensemble des espèces présentes dans le plasma. Considérant par exemple un plasma réalisé sur un substrat aluminosilicate recelant une impureté quelconque (typiquement du calcium), et en faisant l'hypothèse que seules existent en fraction notable les formes neutres et une fois ionisées des composés constitutifs, on doit donc établir une droite de Boltzmann à partir des raies détectées de Al, Al^+ , Si, Si^+ , Ca et Ca^+ . Pour mieux comprendre comment procéder, nous avons préféré illustrer la théorie sous jacente par des exemples de réalisation concrète commentés.

De façon générale, la relation existant **localement** entre l'émissivité (intégrée en fréquence) d'une raie (en $\text{eV}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$) et les paramètres atomiques qui lui sont associés est :

$$\varepsilon_{ij} = N_j \cdot \Delta E_{ij} \cdot A_{ji} \quad \mathbf{1)}$$

Où N_j est la population électronique du niveau supérieur (noté j) de la transition (cm^{-3}), ΔE_{ij} étant la différence d'énergie mise en jeu dans la transition (eV), et A_{ji} le coefficient d'Einstein pour la désexcitation spontanée de j vers i.

Dans un plasma homogène et optiquement transparent, l'intensité I_{ij} (grandeur intégrée spatialement et en fréquence) associée à une raie s'identifie avec l'émissivité de celle-ci (à une constante multiplicative près). Si de plus le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL), on peut utiliser la relation de Boltzmann pour exprimer N_j et ainsi aboutir à la relation suivante [80] :

$$I_{ij} = F \cdot N_\alpha \frac{g_j A_{ji}}{Z(T)} \cdot \frac{hc}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right) \quad \mathbf{2)}$$

Avec F un facteur expérimental que nous déterminerons ultérieurement, N_α (cm^{-3}) la densité totale d'atomes de l'élément considéré, au niveau d'ionisation α , g_j la dégénérescence du niveau supérieur de la transition, $Z(T)$ la fonction de partition (dépendant de la température) de l'atome considéré, ΔE

l'écart en énergie entre le niveau j et le niveau fondamental (eV), et λ la longueur d'onde de la raie (nm).

Si on applique une échelle logarithmique à cette relation, après avoir réarrangé du côté gauche de celle-ci tous les paramètres atomiques connus de la raie, on obtient [71] :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{g_j A_{ji}}\right) = \ln\left(\frac{F' N_\infty}{Z(T)}\right) - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad \mathbf{3)}$$

Où on a remplacé F par $F'=F.h.c$. Cette relation est une fonction affine de type $Y=a.X+b$, avec :

$$Y = \ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{g_j A_{ji}}\right); a = \frac{-1}{k_B T}; X = \Delta E; b = \ln\left(\frac{F' N_\infty}{Z(T)}\right) \quad \mathbf{4)}$$

dont la pente est inversement proportionnelle à la température d'excitation du plasma, et qui coupe l'axe vertical en une ordonnée qui dépend de la concentration de l'élément au sein du plasma. Cette relation, valable pour n'importe quelle raie, peut être généralisée à un ensemble de transitions ayant pour point commun d'être les marqueurs d'un même élément dans le même degré d'ionisation.

L'appellation « graphique de Boltzmann » désigne donc le graphique rassemblant l'ensemble des couples $\left(\Delta E, \ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{g_j A_{ji}}\right)\right)$ correspondant à un type donné de transitions. Par extension, on appelle graphe de Boltzmann (ou Boltzmann-Plot en anglais) un plan regroupant plusieurs droites de Boltzmann dérivées chacune pour une espèce atomique ou ionique particulière.

On a représenté ci-dessous un exemple de graphe de Boltzmann généré dans le cas d'un acier étalon.

L'ETL prédisant l'égalité des températures au sein du plasma, et en particulier l'imposition de la statistique de Maxwell-Boltzmann en $\exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right)$, le résultat final doit ressembler à un ensemble de groupement de points distribués en lignes parallèles de pente inversement proportionnelles à la température du plasma $-1/k_B T$. On peut remarquer d'ores et déjà que le bon alignement des points constitue en règle générale un indice suffisant de la présence de l'ETL au sein du plasma pour de nombreux auteurs ([57], [71], [87]).

La figure 1.8 montre en premier lieu, que si l'information apportée par les graphiques de Boltzmann est généralement riche, tous les éléments analysés ne répondent pas de la même manière au traitement effectué.

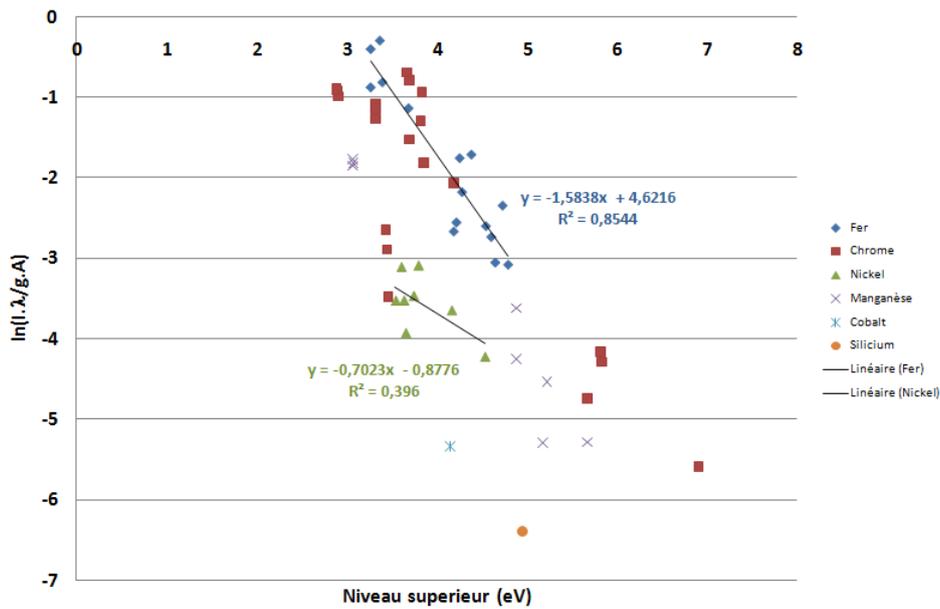


Figure 1.6 : Graphique de Boltzmann obtenu sur un alliage certifié (cf. chapitre 2) à partir de raies atomiques associées au fer, chrome, nickel, manganèse et cobalt. Pour chaque raie, les paramètres atomiques (niveaux d'énergie en abscisse, coefficient d'Einstein en ordonnée) sont tirés des bases de données spectroscopiques de référence [84] et [85].

Ainsi, on voit par exemple que les résultats obtenus pour le fer (élément très populaire dans les études CF-LIBS ([57], [75])) sont de bonne qualité : les points présentent une dispersion raisonnable, et le très grand nombre de transitions disponibles (plus de 1800 entre 250 et 600 nm ! [84]) et bien connues permet de choisir des transitions bien espacées en énergies (pour les niveaux hauts).

En revanche, les résultats obtenus sur le nickel sont beaucoup plus resserrés en énergie et il est difficile compte tenu de la dispersion de parler de véritable tendance (et donc d'extraire une température d'excitation fiable !). Quant aux éléments comme le cobalt ou le silicium, une seule transition ayant été intégrable dans un graphique de Boltzmann, il est inenvisageable de déterminer *a priori* leur température d'excitation à l'aide de cette méthode.

Les faiblesses du graphique de Boltzmann sont généralement attribuées à deux causes : premièrement, les coefficients d'Einstein sont connus uniquement à un certain degré de précision (jusqu'à plus de 50 % pour certaines raies d'éléments assez peu étudiés (ex : arsenic, cadmium)). Comme ceux-ci entrent directement dans le tracé du graphique, une marge importante d'approximation se trouve concentrée dans ce fait. De plus, l'intervalle d'énergie couvert par les niveaux atomiques est bien souvent comparable à l'énergie correspondant au produit $k_B.T$, ce qui augmente d'autant l'incertitude de la mesure qui évolue comme [75] :

$$\frac{\Delta T_e}{T_e} = \frac{k_B.T_e}{\Delta E} \cdot \left(\frac{\Delta Z_\alpha}{Z_\alpha} - \frac{\Delta I}{I} \right) \quad 5)$$

Où $\Delta T_e/T_e$ est l'incertitude relevée dans la mesure de la température du plasma, $\Delta Z_\alpha/Z_\alpha$ est l'erreur relative commise dans l'estimation de la fonction de partition de l'espèce chimique à la température du milieu, $\Delta I/I$ correspond à la même quantité dans le cas de l'intensité des raies, et ΔE est l'écart

maximal dans les énergies des niveaux supérieurs des transitions utilisées pour construire le graphe de Boltzmann (eV).

En théorie donc, l'incertitude commise sur la valeur de la température est d'autant plus faible que l'on génère des écarts en énergie entre les différents niveaux excités importants. C'est pour cette raison, et pour pallier les inconvénients de cette analyse, qu'une méthode plus élaborée et appelée « droite de Saha-Boltzmann » à été proposée [87]. Cette méthode est beaucoup plus précise, car elle permet d'obtenir une seule pente par élément en alignant les contributions ioniques et neutres, permettant ainsi de couvrir un intervalle beaucoup plus important en termes de niveaux d'énergie.

La dérivation des équations régissant la construction d'un graphe de Saha-Boltzmann s'effectue d'une manière très similaire à celle des graphes de Boltzmann. L'équation 1), appliquée aux raies d'un élément ionisé, fait en effet apparaître la population totale d'élément sous forme ionisée N_{II} en son sein. L'application de l'équation de Saha-Boltzmann à 1) permet d'exprimer toutes les contributions uniquement par rapport à la densité d'atomes sous la forme neutre. On obtient alors la relation suivante

$$\ln\left(\frac{I_{ij,\lambda}}{g_j A_{ji}}\right) - \alpha \cdot \ln\left[\left(\frac{m_e k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{T^{3/2}}{n_e}\right] = -\frac{\Delta E + \alpha E_{ion}}{k_B T} + \ln\left(\frac{F N_0}{Z(T)}\right), \quad \mathbf{6)}$$

qui peut être mise sous forme de graphe, pourvu que l'expérimentateur ait à sa disposition différentes raies provenant d'espèces ioniques ET atomiques.

La détermination du paramètre température est alors nettement plus précise, comme montré dans le graphique 1.9, toujours dans le cas d'un échantillon d'acier certifié.

On notera l'apparition en ordonnée d'une grandeur D en ordonnée correspondant au terme additif du membre de gauche de l'équation 6). L'ajustement est ici nettement meilleur avec un paramètre R^2 beaucoup plus proche de 1 que précédemment. Les régressions indiquées en Figure 1.9 nous permettent de dériver une température d'excitation de 5670 K.

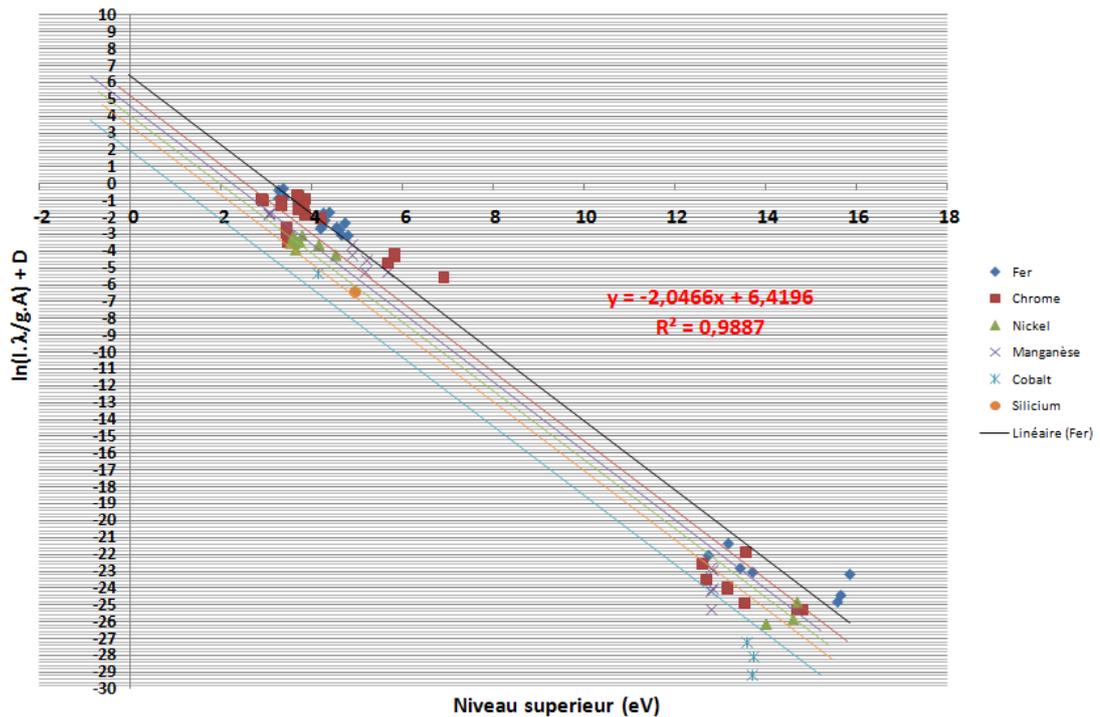


Figure 1.7 : Graphe de Saha-Boltzmann obtenu dans l'analyse du même alliage que précédemment (cf. chapitre 2). La régression linéaire ici présentée est effectuée sur 15 raies de fer atomique, et 7 raies de fer ionique. Délai : 1,5 μ s - Porte : 230 μ s.

Dans le cas où seul un état d'ionisation d'un élément est détecté (par exemple l'élément neutre), il est possible de déduire la fraction d'élément ionisé présente dans le milieu. On doit alors avoir recours à la mesure de la densité électronique du plasma (n_e en cm^{-3}), laquelle étant quant à elle déduite de l'élargissement à mi-hauteur de raies d'émission optique bien connues et dont les paramètres d'élargissement sont tabulés également dans des bases données [88].

j) Extraction des concentrations atomiques

Une fois ce graphique obtenu, on va pouvoir exploiter le fait que les ordonnées à l'origine des différents groupes de points du graphe de Boltzmann (ou de Saha-Boltzmann) sont corrélées aux concentrations **atomiques** (et non ioniques) dans le plasma par la relation :

$$N_{\alpha} = \frac{\exp(b).Z_{\alpha}(T)}{F} \quad 7)$$

où N_{α} est la concentration normalisée de l'élément (% atomique), b est l'ordonnée à l'origine trouvée pour le groupe de transitions associées à l'espèce, $Z_{\alpha}(T)$ est la fonction de partition de l'espèce à la température du plasma, grandeur calculable [84] ou tabulée [85] sur internet, et F est une grandeur empirique reflétant la réponse expérimentale du système et dont la détermination constitue la dernière étape de l'algorithme.

Pour ce faire on écrit que la somme des concentrations de toutes les espèces présentes dans le plan de Boltzmann est égale à 1, soit :

$$\sum_{\alpha} N_{\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{\exp(b) \cdot Z_{\alpha}(T)}{F} = \frac{1}{F} \sum_{\alpha} \exp(b) \cdot Z_{\alpha}(T) = 1 \quad \mathbf{8)}$$

Soit donc :

$$\sum_{\alpha} \exp(b) \cdot Z_{\alpha}(T) = F \quad \mathbf{9)}$$

Une fois F déterminé, on accède au final par le calcul à l'ensemble des concentrations.

Dans la pratique, de nombreux problèmes peuvent venir compliquer le calcul. Sans rentrer immédiatement dans le détail, dévolu au chapitre 2 de ce manuscrit, nous mentionnerons simplement que les complications les plus courantes sont l'absence de raies pour un degré d'ionisation donné, et la présence d'auto-absorption pour les raies utilisées.

Le premier problème peut être résolu en faisant intervenir la valeur de la densité électronique (n_e) et l'équation de Saha-Boltzmann, tandis que des méthodes de diagnostics et des méthodes correctives peuvent venir s'adjoindre à la procédure CF-LIBS en vue de pallier la survenue du second.

c) Etat de l'art de la spectroscopie LIBS sans calibration

Depuis la publication originelle de Ciucci et al. [71], de nombreux auteurs ont à leur tour utilisé la procédure de LIBS sans calibration dans des études quantitatives ([66], [89], [90], [91], [92]), parfois afin de critiquer de façon comparative les performances ([66], [92]). Enfin, une compilation critique publiée cette année par l'équipe d'E. Tognoni [93] à permis d'établir une vue plus claire des performances analytiques de la CF-LIBS. Nous y renvoyons tout lecteur désireux d'obtenir de plus amples informations à ce sujet.

La première remarque que l'on peut faire au sujet de la méthode CF-LIBS concerne les échantillons exposés. Sur les trente expériences recensées par Tognoni et al. dans leur revue, plus des 2/3 (21) ont été faites sur des échantillons de matrices peu complexes, souvent des alliages métalliques certifiés. Toutefois, même si la technique à encore été comparativement peu utilisée sur des échantillons considérés unanimement comme d'analyse compliquée en LIBS, le cas d'échantillons de sols a été évoqué dans une publication de Herrera et al. [66] avec néanmoins des résultats semi-quantitatifs en raison d'incertitudes importantes allant jusqu'à plus de 200 % sur la précision des concentrations trouvées pour les éléments mineurs (< 1% atomique).

Ce constat rejoint celui de Sallé [92] qui fait état pour les éléments mineurs d'incertitudes comprises entre 13 et 805 % et pour les éléments traces (< 0,1% atomique) d'indéterminations s'étalant entre 99 et 185 % et plus généralement celui fait à l'heure actuelle dans la plupart des publications de CF-LIBS sur des échantillons complexes. Les résultats produits par Colao et al. [91] semblent meilleurs pour les éléments mineurs et traces avec respectivement des gammes d'incertitudes de 7,7-75 % et 25 %.

Cette limitation a reçu un début d'explication dans une évaluation critique de la méthode CF-LIBS réalisée par Tognoni et al. [78] par le biais de la relation de fermeture $\sum_{\alpha} N_{\alpha} = 1$ employée en fin de procédure, laquelle lie les diverses incertitudes sur les concentrations élémentaires entre elles. Une incertitude de 1 % sur la concentration d'un élément majeur entraînerait alors une limite

incompressible sur la détermination des mineurs pouvant aller jusqu'à plusieurs fois la dose nominale du mineur contenue par le substrat.

Plusieurs investigations ont également évalué l'influence que pouvaient exercer les différentes conditions expérimentales sous lesquelles était généré le plasma sur le résultat final par CF-LIBS. On peut notamment noter une étude d'Aguilera et al. portant sur la comparaison entre une spectroscopie sans calibration intégrant spatialement toute la radiation émise par le plasma et la même méthode appliquée à des spectres résolus spatialement [42]. On pointera également du doigt l'étude de Herrera et al. portant sur l'applicabilité de la LIBS sans calibration à des plasmas générés sous pression réduite [66]. Leurs conclusions méritent que nous nous y attardions brièvement.

Dans la première publication [42], la CF-LIBS a été employée sur un plasma contenant un alliage de cuivre (95 % masse), fer (4 %), manganèse et nickel (1 % chacun). Le plasma généré sur cet échantillon a ensuite été analysé à partir d'un délai constant (2 μ s, porte : 1 μ s) en projetant son image sur la fente d'un spectromètre à réseau de type Czerny-Turner. La fente étant d'une largeur de quelques dizaines de microns, ce montage a donc pour effet de ne collecter que la lumière provenant de la partie du plasma située en face de celle-ci. Plus d'une dizaine de « tranches » de plasma ont ainsi été retenues en fonction de leur distance à la surface de l'échantillon, et pour chaque tranche le spectre obtenu a bénéficié d'une inversion d'Abel puis d'un traitement quantitatif avec une procédure sans calibration. Les auteurs définissent une métrique permettant d'évaluer la distance entre les concentrations nominales et celles obtenues à l'issue du traitement de chaque spectre. Son expression est la suivante :

$$d_{théo.} = \sqrt{\left[\frac{C_{Fe,exp.} - C_{Fe,nom.}}{C_{Fe,nom.}}\right]^2 + \left[\frac{C_{Mn,exp.} - C_{Mn,nom.}}{C_{Mn,nom.}}\right]^2 + \left[\frac{C_{Ni,exp.} - C_{Ni,nom.}}{C_{Ni,nom.}}\right]^2} \quad 10)$$

En premier lieu, on observe un changement spectaculaire de la valeur de la distance aux concentrations nominales en fonction de la distance à la surface de l'échantillon de la partie du plasma dont l'émission est analysée. Partant d'une valeur de 0,2 pour des parties du plasma très rapprochées de l'échantillon (distance surface < 0,4 mm), $d_{théo.}$ passe par un minimum de 0,05 à 0,4 mm de la surface, puis augmente graduellement jusqu'à atteindre la valeur de 0,5 dans les couches externes du plasma.

On constate en second lieu que la composition trouvée pour le spectre intégré spatialement est associée à une distance d'environ 0,7 et est plus éloignée du résultat nominal que toutes celles extraites d'un spectre local.

On a donc ici la mise en évidence de plusieurs éléments : en premier lieu la procédure d'analyse LIBS sans calibration semble souffrir d'un manque de justesse systématique en raison d'effets d'intégration spatiale du signal. Une des conséquences les plus visibles de ce phénomène se retrouve dans la détermination de la température du plasma à l'aide d'une droite de Boltzmann. Si on analyse l'émission du plasma de façon spatialement intégrée, la température déterminée n'est qu'apparente car la radiation dont elle est dérivée est moyennée sur toutes les distributions spatiales des particules émettrices. Cette distribution étant souvent légèrement différente pour les ions et les neutres il en résulte une déviation dans le tracé du graphique de Boltzmann, en dépit de régressions parfois très satisfaisantes.

D'autres conclusions intéressantes peuvent être mises à jour à la lecture les différentes mesures résolues spatialement. En premier lieu, on constate que les paramètres plasmas associés aux trois

coupes du plasma les plus proches de la surface sont très similaires. On trouve en effet respectivement pour T_e (dérivée par le biais de graphiques de Boltzmann) : 10820, 10930 et 10720 K et pour n_e (déduite grâce au décalage Stark d'une raie de Fer I) : $8,4 \cdot 10^{16}$; $9,10^{16}$ et $9,1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, avec une précision annoncée de 2 % en température et 10 % en densité. Néanmoins malgré ces paramètres remarquablement similaires, les valeurs trouvées pour $d_{\text{théo}}$ sont d'environ 0,2 pour les deux premières coupes de plasma et 0,05 pour la troisième. Le bras de levier mis en évidence par ces considérations semble difficilement interprétable en termes de conditions d'applicabilité de la CF-LIBS, lesquelles semblent favorables au regard de la valeur de la densité électronique du plasma (supérieure à la densité critique de McWhirter).

En outre, on remarquera la valeur plus basse de la métrique trouvée dans les couches externes du plasma (à 2 mm de la surface de l'échantillon) en comparaison de celle dérivée d'une intégration spatiale : 0,5 contre 0,7. Dans cette dernière tranche, on observe des conditions défavorables à l'application de l'ETL avec une densité électronique de $6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ pour une température d'environ 6090 K. L'écart trouvé entre les couches internes et externes du plasma exhibe cependant une différence moins marquée que la situation a priori hors ETL le laisserait supposer, les rapports entre les compositions atomiques des éléments restant dans le même ordre de grandeur en évoluant de $[\text{fer}]/[\text{Ni}] \approx 4,25$ vers $[\text{fer}]/[\text{Ni}] \approx 8,2$. En outre, de façon remarquable le résultat intégré spatialement malgré la prise en compte du signal de zones du milieu où l'ETL pourrait être approché, fait montre de résultats plus mauvais encore que ceux dérivés de la seule couche la plus externe.

Pour expliquer ces différences, les auteurs indiquent deux causes possibles de déviation : la déconvolution liée à l'inversion d'Abel qui restitue un signal d'émission dont le bruit augmente au fur et à mesure que l'on s'approche du centre du plasma d'une part, et d'autre part la déviation progressive à l'ETL consécutive à la baisse rapide de la densité électronique vers les tranches externes du plasma.

La seconde publication par Herrera et al., rapportée par Tognoni [93] comporte une analyse de résultats obtenus par calibration free LIBS sur des alliages certifiés à différentes pressions (1000, 100 et 0,1 mbar). Comme expliqué par les auteurs il est parfois plus intéressant de générer un plasma sous atmosphère réduite en raison de l'atteinte d'un maximum de signal pour les raies atomiques et ioniques situé généralement entre 70 et 450 millibars [94], et de la diminution du bremsstrahlung en vertu de la moindre densité électronique atteinte. Dans ce travail, on observe en effet que la densité électronique obtenue varie d'un ordre de grandeur, de $1,6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à 1000 mbars vers $1,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 0,1 mbar, pour des températures assez comparables variant entre 1,1 et 0,9 eV. L'évolution fluide du plasma se faisant plus rapide à mesure que la résistance et la percolation du milieu ambiant dans le plasma diminuent [95], il est néanmoins nécessaire de souligner que ces résultats similaires ne sont pas obtenus pour des délais de détection et d'intégration comparables.

Cependant, malgré des conditions très défavorables à l'établissement de l'ETL (faible densité électronique, évolution fluide rapide du plasma), les performances d'analyse de la méthode sans calibration ne sont que légèrement dégradées et restent dans le même ordre de grandeur de distance aux concentrations nominales que les résultats dégagés dans le cadre de plasmas générés à pression atmosphérique. Si certains échantillons exhibent ainsi une distance s'accroissant de façon inversement proportionnelle à la pression ambiante, il n'en va pas de même pour d'autres échantillons présentant une amélioration des résultats si une atmosphère réduite est utilisée. Cette constatation n'est malheureusement pas commentée dans les deux travaux référencant cet enseignement. Néanmoins malgré cette évolution favorable, ces auteurs ne semblent pas recommander la méthodologie inhérente à la CF-LIBS dans la détermination précise et juste de tous les éléments la matrice examinée.

Enfin, avant d'aborder les méthodes alternatives à la CF-LIBS, nous terminerons cette courte revue de nos connaissances actuelles sur cette technique en citant les conclusions des différentes études comparatives actuellement publiées entre la méthode sans calibration et d'autres méthodes LIBS ou d'autres techniques de spectroscopie atomique de référence.

Le travail de Sallé et al. [92] fait affaire à la comparaison de méthodes d'analyse quantitative sur des spectres émis par des plasmas générés sous atmosphère réduite (9 mbar) de CO₂ sur des météorites et des roches basaltiques. L'équipe de recherche dépositaire de ce travail a utilisé quatre méthodes différentes de quantification des éléments contenus dans les matrices étudiées : une méthode classique utilisant des courbes de calibration multi-élémentaires ; une méthode employant des courbes de calibration à référence externe consistant à comparer pour chaque élément de la matrice une intensité de référence d'une raie enregistrée dans un spectre relatif à une matrice de référence, et celle obtenue pour la même transition sur chaque matrice de composition inconnue ; une méthode employant des courbes de calibration à référence interne où l'on réalise une normalisation des raies des éléments mineurs sur une raie d'un des éléments majeurs des matrices analysées ; et la méthode CF-LIBS.

Toutes les méthodes utilisées ont prouvé leur compatibilité avec les objectifs pratiques de la mission CHEMCAM (détermination semi-quantitative de la concentration élémentaire de roches martiennes), même si parmi les méthodes testées, celle utilisant un standard externe a montré les meilleures performances de justesse et de précision analytiques, tandis que son contrepoint à référence interne semble être moins précis même si le procédé à standard interne ne nécessite pas de mesurer les concentrations de tous les éléments, ce qui est un avantage pour cette application. La CF-LIBS quant à elle fait preuve de performances analytiques inférieures à celles de ses trois comparées et pose comme condition de détecter l'intégralité des éléments de la matrice, mais s'avère plus simple et plus rapide d'utilisation. Les auteurs de cette production scientifique soulignent néanmoins l'utilité de cette méthode dans la détermination semi-quantitative à grande distance de la composition élémentaire de roches.

D'autres travaux ([81], [89]) apprécient pour leur part les résultats obtenus en CF-LIBS en regard de contre-mesures menées à l'aide de procédés de spectrochimie analytique reconnus comme l'ICP-MS. A cette occasion, les auteurs ne manquent pas de mentionner la comparaison difficile à produire entre l'ICP-MS basée sur la dissociation chimique d'un volume conséquent d'échantillon et la LIBS, méthode tirant avantage de la dimension du spot laser et ne vaporisant qu'une fraction négligeable (quelques pg à quelques fg) de l'échantillon. Quand cette comparaison est possible, comme dans le cas de dépôts minéraux comme les spéléothèmes [81], on retrouve généralement des résultats du même ordre de grandeur en CF-LIBS et en ICP.

Avant d'aborder la dernière partie de ce chapitre, exposant les techniques sans étalonnage pouvant dans un proche futur enrichir notre maîtrise dans la détermination quantitative d'éléments en LIBS, il est important de retenir les enseignements généraux d'un point de vue analytique que l'on peut tirer de la bibliographie existant sur la CF-LIBS et pour un certain nombre de raisons listées au chapitre 2, à notre expérience pratique. Ceux-ci correspondent aux conclusions énoncées par Tognoni et al. dans leur récente revue [93] : la LIBS sans étalonnage semble systématiquement plus performante dans le cas d'alliages métalliques, tandis que les analyses conduites sur des échantillons de composition plus complexe se sont avérées plus problématiques. Dans ce dernier cas, seule la matrice majoritaire peut espérer être retrouvée, tandis que la détermination des traces ne semble à l'heure actuelle ne devoir rester que de l'ordre du semi-quantitatif. Cette déviation est essentiellement due à la relation de

fermeture de la procédure de CF-LIBS qui propage aux éléments traces les erreurs commises sur l'évaluation des éléments majeurs.

Il est par ailleurs regrettable de constater, comme Tognoni et al. le font remarquer [93], que la CF-LIBS souffre de ne pas bénéficier d'études systématisées, dans lesquelles les mêmes échantillons sont soumis à plusieurs laboratoires collaborant entre eux afin de comparer leur méthodes d'analyse spectrale et leurs résultats.

Nous nous attacherons dans la suite de ce manuscrit à aborder le sujet prometteur de la collaboration inter laboratoires, en mettant en lumière de façon concrète les différences d'approches qui peuvent caractériser nos méthodes d'analyses au sein du groupe SLAM à Bordeaux en regard de celles développées dans d'autres laboratoires français. Notons pour finir, que nous aborderons en fin de chapitre 2 le sujet complexe des autres méthodes de spectroscopie sans étalonnage sur plasma induit par laser afin d'éclairer plus avant le lecteur de ce manuscrit dans sa recherche d'un état de l'état actualisé sur cette thématique.

Bibliographie du chapitre 1

- [1] Georgius AGRICOLA. *De Re Metallica*. Nouvelle traduction en anglais par H.C Hoover et L. H. Hoover du manuscrit original édité à Bâle en 1556, Courier Dover Publications, North Chelmsford, (MA), USA, 1950.
- [2] David STANNERS and Philippe BOURDEAU. *Europe's environment: the Dobris assessment*. Office for Official Publication of the European Communities, Luxemburg, 1995.
- [3] Communiqué de presse de France Nature Environnement, *Enterrement de la directive sur les sols pollués : il ne reste plus beaucoup de temps pour lutter pour la santé publique et le principe pollueur payeur*. 09/07/2008, accessible ici <http://www.fne.asso.fr/com/PDF/CPFNEdirectivesols9072008.pdf>.
- [4] Proposition de DIRECTIVE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL définissant un cadre pour la protection des sols et modifiant la directive 2004/35/CE. Commission européenne, 2006, consultable à l'adresse suivante http://ec.europa.eu/environment/soil/pdf/com_2006_0232_fr.pdf.
- [5] Gérard MIQUEL. *RAPPORT sur LES EFFETS DES MÉTAUX LOURDS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTÉ*. Sénat Français, 2001, consultable à l'adresse <http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-2611.pdf>.
- [6] Denis BAIZE. *Petit lexique de pédologie*. INRA éditions, Paris, 2004.
- [7] Anne TURBE, Arianna DE TONI, Patricia BENITO, Patrick LAVELLE, Perrine LAVELLE, Nuria RUIZ, Wim H. VAN DER PUTTEN, Eric LABOUZE, and Shailendra MUDGAL. *Soil biodiversity: functions, threats and tools for policy makers*. Bio Intelligence Service, IRD, and NIOO, Report for European Commission (DG Environment), 2010. Disponible à l'adresse : http://ec.europa.eu/environment/soil/publications_en.htm.
- [8] Jean-Michel GOBAT, Michel ARAGNO, et Willy MATTHEY. *Le sol vivant, deuxième édition revue et augmentée*. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2003. 568 p.
- [9] Service d'Observations et de Statistiques (SOeS). *La contamination des sols par les éléments traces*. Consultable sur le web à l'adresse suivante <http://www.stats.environnement.developpement-durable.gouv.fr/index.php?id=1515>.
- [10] Claus BLIEFERT et Robert PERRAUD. *Chimie de l'environnement. air, eau, sols, déchets*. De Boeck Université, Paris, Bruxelles, 1^{ère} édition, 2001.
- [11] C. NOWAK, J. R. MOSSMANN, et A. SAADA. *État des connaissances sur l'atténuation naturelle : mécanismes et mise en œuvre*. Rapport BRGM/RP-51960-FR, mars 2003. Étude réalisée dans le cadre des actions de service public du BRGM 2001-01POL-318.

[12] C. ROLIN et F. QUIOT, *Recommandations pour la modélisation des transferts des éléments traces métalliques dans les sols et les eaux souterraines*. Rapport INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a, août 2006.

[13] Thomas BUR, *Impact anthropique sur les éléments traces métalliques dans les sols agricoles de Midi-Pyrénées. Implications en termes de limites et de charges critiques*. Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.

[14] Raoul CALVET. *Le sol. Propriétés et fonctions. Tome 1 : constitution et structure, et phénomènes aux interfaces*. Éditions France Agricole, Dunod, 2003. 458 p.

[15] Colin WALKER, Steve HOPKIN, Richard SIBLY, and David PEAKALL. *Principles of ecotoxicology*, Taylor & Francis, 1996.

[16] Knut HOVE, Oyvind PEDERSEN, Torstein GARMO, Hanne HANSEN, and Hans STAALAND. *Fungi - a major source of radiocesium contamination of grazing ruminants in Norway*. Health Phys., 59, 189-192, 1990.

[17] Stephen HOPKIN. *Biology of the Springtails (Insecta: Collembola)*, Oxford University Press. 1997 330pp.

[18] Hermann VAN LEEUWEN. *Metal Speciation Dynamics and Bioavailability: Inert and Labile Complexes*. Environ. Sci. Technol., 33, 21 3743-3748, 1999.

[19] Denis BAIZE. Examen critique des valeurs limites « sols » de la réglementation française. In *Les éléments traces métalliques dans les sols. Approches fonctionnelles et spatiales*. D. Baize, M. Tercé coord. INRA Éditions, Paris, 2002.

[20] Paul LECOMTE. *Les sites pollués. Traitement du sol et des eaux souterraines*. Tec & Doc, Londres, Paris, New-York, 2^{ème} édition, 1998.

[21] Isabel BEAUCHESNE. *Enlèvement par voie électrochimique des métaux de boues d'épuration biologiques municipales*. Thèse de doctorat de l'Université du Québec, 2008.

[22] Denis BAIZE. *Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation*. Un point sur... INRA Éditions, Paris, 1997.

[23] Organisation Mondiale de la Santé. *Guidelines for drinking-water quality, third edition, Volume 1 – Recommendations*. Annexe A4-3 « Chemical Tables ». 2008.

[24] Portail national « Sites et sols pollués ». Textes réglementaires trouvables à l'adresse : <http://www.sites-pollues.developpement-durable.gouv.fr/>.

[25] *Diagnostique des sols dans les lieux accueillant les enfants et les adolescents*. Ministères de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer ; de la santé et des sports ; de l'éducation nationale ; de l'intérieur ; de l'outremer et des collectivités locales ; et du ministre de l'alimentation, de l'agriculture et de la pêche. Accessible à l'URL : http://www.sites-pollues.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Circulaire_DEVP1010635C_04_mai_2010-2.pdf, 4 Mai 2010.

[26] BRGM. *Gestion des sites (potentiellement) pollués*. BRGM Éditions, version 2 édition, mars 2000. Annexe 5C (Valeurs guides en matière de pollution des eaux et des sols) mise à jour le 9 décembre 2002.

[27] Mikael MOTELICA-HEINO. *Développement du couplage ablation laser spectrométrie de masse à source d'ionisation plasma (LA-ICP-MS) pour l'analyse élémentaire du solide. Application à la caractérisation des métaux traces dans l'environnement*. Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999.

[28] AFNOR. *Évaluation de la qualité des sols, Volume 1 : Méthodes d'analyse chimique*. AFNOR, 2004.

[29] Marc PANSU and Jacques GAUTHEYROU. *L'analyse du sol. Minéralogique, organique et minérale*. Springer, 2003. 998 p.

[30] Isabel TAVERNIERS, Marc DE LOOSE and Erik VAN BOCKSTAELE. *Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance*. Trends Anal. Chem. 23, 8 (535-552) 2004.

[31] Jean Baptiste SIRVEN. *DÉTECTION DE MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION SUR PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS)*. Thèse de l'Université de Bordeaux I. Septembre 2006. Page 69.

[32] Cornelis Theodorus Joseph ALKEMADE. *Metal vapours in flames*, Pergamon Press, New York, 1982.

[33] Ramon M. BARNES, *Recent Advances in Analytical Atomic Radiofrequency Emission Spectroscopy [and Discussion]*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 305, 1491, 499-508, 1982.

[34] New Mexico State University. *Inductively Coupled Plasma*. Département de chimie et d'analyse. Accessible à la page <http://www.chemistry.nmsu.edu/Instrumentation/ICP.html>.

[35] L. MOENKE-BLANKENBURG. *Laser Micro-analysis*. John Wiley Interscience, New-York, 1989.

[36] David A. CREMERS and LEON J. RADZIEMSKI. *Laser plasmas for chemical analysis*. Chapitre 5 in *Laser Spectroscopy and its Application*, Marcel Dekker, New York, 1987.

[37] Gerhard HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I : Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Publications Co., 1989, 660 p.

[38] Alexandre SEMEROK, Catherine CHALEARD, Vincent DETALLE, Jean-Luc LACOUR, Patrick MAUCHIEN, Pierre MEYNADIER, Corinne NOUVELLON, Béatrice SALLE, Pavel PALIANOV, Michel PERDRIX, and Guillaume PETITE. *Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses*. Appl. Surf. Sci., 138–139, 311–314, 1999.

[39] Richard E. RUSSO, Xianglei MAO, Jhanis J. GONZALEZ, and Samuel S. MAO. *Femtosecond laser ablation ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 17, 1072–1075, 2002.

[40] Jean-Baptiste SIRVEN, Bruno BOUSQUET, Lionel CANIONI, and Laurent SARGER. *Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 1033–1039, 2004.

[41] J. KOCH, A. VON BOHLEN, R. HERGENRÖDER, and Kay NIEMAX. *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. J. Anal. At. Spectrom., 19, 267–272, 2004.

[42] Jose Antonio AGUILERA, Carlos ARAGÓN, Gabriele CRISTOFORETTI, and Elisabetta TOGNONI. *Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 685-689, 2009.

[43] Christian PARIGGER, Y. TANG, David H. PLEMMONS, and James W. L. LEWIS. *Spherical aberration effects in lens–axicon doublets : theoretical study*. Appl. Opt., 36, 8214–8221, 1997.

[44] Kiichiro KAGAWA, Nasrullah IDRIS, Munehide WADA, Hendrik KURNIAWAN, Kenichiro TSUYUKI, and Satoru MIURA. *Carbon analysis for inspecting carbonation of concrete using a TEA CO₂ laser-induced plasma*. Appl. Spectrosc., 58, 887–896, 2004.

[45] Carlos ARAGÓN, Jose Antonio AGUILERA, and Felix PEÑALBA. *Improvements in quantitative analysis of steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy at atmospheric pressure using an infrared Nd :YAG laser*. Appl. Spectrosc., 53, 1259–1267, 1999.

[46] Richard WISBRUN, Israel SCHECHTER, Reinhard NIESSNER, Hartmut SCHROEDER, and Karl L. KOMPA. *Detector for trace elemental analysis of solid environmental samples by laser plasma spectroscopy*. Anal. Chem., 66, 2964–2975, 1994.

[47] L. C. JENSEN, Stephen C. LANGFORD, Thomas J. DICKINSON, and Raymond Shane ADDLEMAN. *Mechanistic studies of laser-induced breakdown spectroscopy of model environmental samples*. Spectrochim. Acta Part B, 50, 1501–1519, 1995.

[48] Georg W. RIEGER, Mike TASCHUK, Yeng Yung TSUI and Robert FEDOSEJEVS. *Laser-induced breakdown spectroscopy for microanalysis using submillijoule UV laser pulses*. Appl. Spectrosc., 56, 689–698, 2002.

[49] Salvatore AMORUSO, Riccardo BRUZZESE, Nicola SPINELLI, and R. VELOTTA. *Characterization of laser-ablation plasmas*. J. Phys. B, 32, R131–R172, 1999.

[50] Bryan C. CASTLE, K. TALABARDON, Benjamin W. SMITH, and James D. WINEFORDNER. *Variables influencing the precision of LIBS measurements*. Appl. Spectrosc., 52, 649, 1998.

[51] Alexandre SEMEROK, Christian GRISOLIA, Jean Baptiste SIRVEN, Daniel FARCAGE, Jean-Michel WEULERSSE, Pierre-Yves THRO, and Patrick MAUCHIEN. *LIBS Diagnostics in Fusion Reactors*. Présentation orale faite à l'occasion du congrès EMSLIBS2009. Adresse du congrès : <http://www.frascati.enea.it/EMSLIBS2009/>.

[52] Ji-Hyun KWAK, Christoph LENTH, Christian SALB, Eun-Joung KO, Kyoung-Woong KIM, Kihong PARK. *Quantitative analysis of arsenic in mine tailing soils using double pulse-laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta. Part B, 64, 10, 1105-1110, 2009.

[53] Daniel L'HERMITE, *Instrumentation et pratiques expérimentales : Systèmes de détection et Protocoles de mesure*. Présentation donnée à l'occasion des Journées LIBS 2009 (18/19-05-2009). Présentation disponible à l'adresse : <http://www.rdv-routedeslasers.com/libs/programme.php>.

[54] Documentations disponibles sur les sites de fabricants : <http://www.ltb-berlin.de/Spectrometres.93.0.html?&L=2> et <http://www.andor.com/spectrographs/>.

[55] George ASIMELLIS, Aggelos GIANNOUDAKOS, and Michael KOMPITSAS. *New near-infrared LIBS detection technique for sulfur*. Anal. Bioanal. Chem., 385 :333–337, 2006.

[56] H. J. VAN DER MEIDEN, R. S. AL, Clemens J. BARTH, A. J. H. DONNE, Richard ENGELN, Wim Jan GOEDHEER, Bart DE GROOT, Aart W. KLEYN, Wim R. KOPPERS, Niek J. LOPES CARDOZO, Marc J. VAN DE POL, P. R. PRINS, Daan C. SCHRAM, Amy E. SHUMACK, P. H. M. SMEETS, Wouter A. J. VIJVERS, Jeroen WESTERHOUT, G. M. WRIGHT, and Gerard J. VAN ROOIJ. *High sensitivity imaging Thomson scattering for low temperature plasma*. Rev. Sci. Instr., 79, 013505, 2008.

[57] Jose Antonio AGUILERA, Carlos ARAGÓN. *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 1861-1876, 2004.

[58] Carlos A. RINALDI and Juan Carlos FERRERO. *Analysis of Ca in BaCl₂ matrix using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 56, 1419–1429, 2001.

[59] Elisabetta TOGNONI, Vincenzo PALLESCI, Michela CORSI, Gabriele CRISTOFORETTI. *Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: A review of the experimental approaches*. Spectrochim. Acta Part B, 57, 7, 1115-1130, 2002.

[60] Cécile FABRE, Marie-Christine BOIRON, Jean DUBESSY, Aliouka CHABIRON, Bernard CHAROY and Tomas Martin CRESPO. *Advances in lithium analysis in solids by means of laser-induced breakdown spectroscopy: an exploratory study*. Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 8, 2002.

[61] Alan C. SAMUELS, Frank C. DELUCIA, Kevin L. MC NESBY and Andrzej W. MIZIOLEK. *Laser-induced breakdown spectroscopy of bacterial spores, molds, pollens, and protein: Initial studies of discrimination potential*. Appl. Opt., 42, 30, 6205-6209, 2003.

[62] Violetta LAZIC, Antonio PALUCCI, Sonja JOVISEVIC, Claudio POGGI and E. BUONO. *Analysis of explosive and other organic residues by laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 10, 1028-1039, 2009.

[63] Santiago PALANCO and Javier LASERNA. *Remote sensing instrument for solid samples based on open-path atomic emission spectrometry*. Rev. Sci. Instr., 75, 6, 2068-2074, 2004.

[64] Reinhard NOLL, Joachim MARKOWE, Volker STURM. *Fraunhofer-Institut für Lasertechnik: Laseremissionsspektrometrie analysiert zeitnah stahlproben*. Stahl und Eisen, 129, 7, S61-S64, 2009.

[65] Michela CORSI, Gabriele CRISTOFORETTI, Montserrat HIDALGO, Stefano LEGNAOLI, Vincenzo PALLESCI, Azenio SALVETTI, Elisabetta TOGNONI and Chiara VALLEBONA. *Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils*. Appl. Geochem., 21, 5, 748-755, 2006.

[66] Kathleen HERRERA, Elisabetta TOGNONI, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, James D. WINEFORDNER. *Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free*

laser-induced breakdown spectroscopy: Recent results and considerations. J. Anal. At. Spectrom., 24, 4, 2009, 413-425.

[67] Shiwani PANDHIJA, Namrata K. RAI, A. K. RAI, S. N. THAKUR. *Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS*. Appl. Phys. B, 98, 1, 231-241, 2010.

[68] Peter BROUWER. *Theory of XRF*. PANalytical B.V., Almelo, Pays-Bas, 2003. 74 p.

[69] V. LAPERCHE, *Evaluation des performances du spectromètre portable de fluorescence X NITON XL723S (au laboratoire et sur le terrain)*. RP-53377-FR. Rapport du BRGM. Avril 2005. 72 p.

[70] *Analyseur portable de fluorescence X*. Brochure du CRITT-Matériaux Dépôts et Traitements de Surface. Charleville-Mézières, FRANCE. Disponible à l'adresse url : http://www.critt-mdts.com/fichiers/departements/PDF/analyseur_portable_09.pdf.

[71] A. CIUCCI, Michela CORSI, Vincenzo PALLESCHI, S. RASTELLI, Antonio SALVETTI, and Elisabetta TOGNONI. *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 53, 8, 1999.

[72] Jörg HERMANN and Christophe DUTOUQUET. *Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation*. J. Appl. Phys., 91, 12, 2002.

[73] Bernhard PRAHER, R. VISKUP, Johannes HEITZ, Johannes David PEDARNIG. *Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 671-679.

[74] Maxime RIBIERE, Bruno CHERON. *Analysis of relaxing laser-induced plasmas by absorption spectroscopy: Toward a new quantitative diagnostic technique*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 7, 524-532, 2010.

[75] Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA. *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods*. Spectrochim. Acta Part B, 63, 893-916, 2008.

[76] Hans Rudolf GRIEM. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge Monographs on Plasma Physics, Cambridge University Press, 2005.

[77] Takashi FUJIMOTO and R.W.P. MACWHIRTER. *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*. Phys. Rev. A, 42, 6588-6601, 1990.

[78] Elisabetta TOGNONI, Gabriele CRISTOFORRETTI, Stefano LEGNAOILI, Vincenzo PALLESCHI, Antonio SALVETTI, M. MUELLER, Ulrich PANNE, Igor GORNUSHKIN. *A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 62, 1287-1302, 2007.

[79] Nikola KONJEVIĆ, Miodrag IVKOVIĆ and Svetozar JOVICEVIĆ. *Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 593-602.

[80] David A. CREMERS and Leon J. RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.

- [81] Qian Li MA. *Etude de Spéléothèmes par spectroscopie d'émission optique du plasma induit par laser*. Rapport de stage Master 2 de l'Université Claude Bernard LYON 1 – Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire, Juin 2009.
- [82] Heh-Young MOON, Kathleen K. HERRERA, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, James D. WINEFORDNER. *On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 702-713, 2009.
- [83] Hssaine AMAMOU, André BOIS, Belkacem FERHAT, Roland REDON, Bruno ROSSETTO, Pascal MATHERON. *Correction of self-absorption spectral line and ratios of transition probabilities for homogeneous and LTE plasma*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 75, 747-763, 2002.
- [84] Yuri RALCHENKO, A.E. KRAMIDA, and J. READER. NIST Standard Reference Database 78 : Atomic Spectra Database. Accessible à l'adresse : <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>
- [85] Robert L. KURUCZ. Site personnel regroupant ses travaux sur la physique atomique d'éléments neutres et ionisés plongés dans des plasmas. Adresse : <http://kurucz.harvard.edu/atoms.html> et <http://kurucz.harvard.edu/> pour la page générale.
- [86] Jaione BENGOCHEA, Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA. *Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 60, 7-8, 897-904, 2005.
- [87] S. YALCIN, D. R. CROSLY, G. P. SMITH and Gregory W. FARIS. *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Appl. Phys. B, 68, 121-130, 1999.
- [88] Sylvie SAHAL-BRECHOT and Milan S. DIMITRIJEVIC. Database for "Stark" broadening of isolated lines of atoms and ions in the impact approximation : STARK-B. Accessible à l'adresse : <http://stark-b.obspm.fr/>.
- [89] Shiwani PANDHIJA, A. K. RAI. *In situ multielemental monitoring in coral skeleton by CF-LIBS*. Appl. Phys. B, 94, 545-552, 2009.
- [90] V. S. BURAKOV, V. V. KIRIS, P. A. NAUMENKOV, and S. N. RAIKOV. *CALIBRATION-FREE LASER SPECTRAL ANALYSIS OF GLASSES AND COPPER ALLOYS*. J. of Appl. Spectrosc., 71, 5, 2004.
- [91] F. COLAO, Roberta FANTONI, Violeta LAZIC, A. PAOLINI, F. FABBRI, G. G. ORI, L. MARINANGELI, A. BALIVA. *Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration : An analysis on Martian rock analogues*. Planet. Spac. Sci., 52, 117-123, 2004.
- [92] Béatrice SALLE, Jean-Luc LACOUR, Evelyne VORS, Pascal FICHET, Sylvestre MAURICE, David A. CREMERS and Roger C. WIENS. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 9, 1413-1422, 2004.
- [93] Elisabetta TOGNONI, Gabriele CRISTOFORETTI, S. LEGNAOILI and V. PALLESCHI. *Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 1, 1-14, 2010.

[94] Yasuo IIDA. *Atomic emission characteristics of laser-induced plasmas in an argon atmosphere at reduced pressure*. Appl. Spectrosc. 43, 229-234, 1989.

[95] A. Ya. KAZAKOV, Igor B. GORNUSHKIN, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, and James D. WINEFORDNER. *Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas*. Appl. Opt., 45, 12, 2006.

Chapitre 2.

Analyse expérimentale de spectres par la méthode LIBS sans étalonnage.

La technique de spectroscopie laser sans calibration tire son savoir faire d'une longue lignée d'études portant sur la spectroscopie d'émission optique de sources plasmas, dont des concepts comme les graphiques de Boltzmann ou de Saha-Boltzmann font partie des outils standards d'analyse. Cependant, un des premiers exemples de formulation concrète d'une méthode d'analyse quantitative basée sur des outils de spectroscopie de plasmas n'a clairement été formulé dans le cas de la LIBS qu'en 1999 par Ciucci et al. [1].

Elle s'inspire de concepts développés par certaines techniques de spectrochimie (comme les méthodes permettant de détecter l'auto-absorption de certaines raies), dont le mariage avec les concepts précédents était alors appliqué à l'analyse d'une source encore peu utilisée à l'époque, à savoir le plasma induit par laser.

Nous avons énoncé en détail dans le chapitre précédent tous les pré-requis permettant de réaliser une analyse sans calibration la plus précise possible. Nous ne reviendrons pas sur ceux-ci, qui sont réputés valides *a priori* dans les analyses décrites dans le reste de ce chapitre.

Nous tenterons toutefois de les justifier dans la mesure du possible, de façon à ce que le lecteur et/ou hypothétique utilisateur d'un système utilisant un algorithme de type CF-LIBS puisse se forger une idée des diagnostics simples qu'il peut mettre en œuvre dans la poursuite de la consolidation théorique d'une analyse élémentaire.

Les premiers constats établis dans ce chapitre se complèteront à mesure que la complexité de la composition des matrices augmentera, ou que les difficultés d'ordre pratique verront le jour dans la conduite de l'analyse. Nous avons adopté une approche d'étude évolutive, de manière à établir les différents niveaux successifs de complexification de la procédure.

Il est par ailleurs utile de souligner notre choix de tester la méthode sur une grande variété d'échantillons différents afin d'explorer une gamme la plus large possible de paramètres expérimentaux (typologie du spectre, éléments présents dans la matrice, conditions environnantes, etc.) avec pour souci de mettre en évidence les conditions pratiques les plus favorables à l'analyse et souligner certains cas particuliers particulièrement embarrassants.

I) Application de la CF-LIBS à des échantillons binaires

Il nous semble important de souligner que c'est tout naturellement que l'on pourrait envisager de débiter notre procédure d'évaluation de la robustesse de l'analyse CF-LIBS par des échantillons simples, puis complexifier graduellement le type de substrat étudié de sorte que le sol pollué ne constitue que l'aboutissement final de l'appréciation de ce travail. Cependant, même si ce manuscrit est structuré pour des raisons de lisibilité et de progression logique de lecture en ce sens, cette orientation n'a pas été celle considérée comme initialement pertinente pour des raisons qui apparaîtront au lecteur au fil des sections de ce chapitre, mais qu'il nous semble utile d'introduire en quelque mots ici afin d'expliquer la philosophie de notre démarche.

Suivant les pistes d'études envisagées d'un commun accord entre le BRGM et le CPMOH, il avait été envisagé de débiter d'emblée notre évaluation critique de la CF-LIBS sur des échantillons minéraux peu complexes, lesquels constituaient selon nous un bon point d'accroche entre les échantillons peu complexes constituant la majorité des analyses sans étalonnage et les sols pollués, matrices d'aboutissement de l'étude. C'était faire fi cependant de l'analyse d'éléments « réfractaires » comme l'oxygène, analyse sur laquelle nous reviendrons, qui compte parmi les éléments chimiques difficiles à la fois à détecter, mais également à quantifier. C'est parce que nous étions soucieux de pouvoir au préalable mener une analyse CF-LIBS complète (i.e portant sur tous les éléments d'une matrice) à terme afin d'évaluer tout au long du processus l'incidence des différentes tâches effectuées sur la performance, que nous avons choisi de basculer sur l'étude d'échantillons plus simples comme des échantillons binaires.

Dans l'acceptation qui prévaut dans le domaine relevant de la science des matériaux, on nomme matériau binaire tout composé formé d'exactement deux matériaux différents. Cette précision est importante car en analyse LIBS les composés purs, binaires ou tertiaires forment la majorité des échantillons étudiés en LIBS sans calibration. Or bien sûr, hormis les matériaux créés synthétiquement (cf. par exemple [2]), ce dénominateur n'empêche pas de déceler la présence d'éléments traces dans la matrice du fait de leur formation à l'état naturel, dans lequel de nombreuses inclusions de corps étrangers à la matrice peuvent avoir lieu. On emploie dans cette partie et toute la suite du manuscrit le terme binaire dans l'approximation formulée ci-dessus.

Ces formulations présentent de prime abord l'intérêt d'être exprimées via une abondante diversité naturelle (MgO , CaF_2 , NaCl , HCl , SiC , CO_2 ou H_2O) à la fois élémentaire, mais aussi pour leur états physiques de référence ou encore le type de liaisons chimiques qui structure ces derniers (covalente, ionique, moléculaire, voire hydrogène pour les composés polaires comme l'eau). Cette pluralité de propriétés physico-chimiques pour un ensemble très large d'éléments chimiques, combinée à leur simplicité analytique en a fait des échantillons très courtisés lors d'études préliminaires pratiques et/ou théoriques visant à quantifier les performances d'analyse d'une méthode dans un cadre potentiellement très large.

Cette section sera considérée comme cadre introductif à la méthode employée dans toute la suite du manuscrit et portera sur l'analyse élémentaire de Halite (ou Sel Gemme, de formule NaCl) et de fluorine (CaF_2). Nous y décrirons en détail comment nous avons procédé pour aboutir aux

concentrations atomiques prédites par la CF-LIBS, les écueils que nous avons rencontrés, et les enseignements qu'il convient de tirer de ces premières quantifications.

L'instrumentation disponible à Bordeaux présentant un certain nombre de limitations comme par exemple le fait de ne pas pouvoir réaliser de spectroscopie résolue temporellement, nous avons été amenés à établir un certain nombre de contacts et de collaborations qui seront mentionnés dans toute la suite le cas échéant.

a) Analyse d'un minéral simple : la Halite – NaCl

L'étude d'un composé comme le sel gemme présentait à nos yeux l'atout d'être un composé simple et largement dépourvu en son sein d'un élément aussi problématique que l'oxygène. A cet atout, on peut également en citer un autre, constitué par la très belle cristallisation isométrique (ou cubique) du cristal [3] qui présente en conséquence des plans pouvant être ablatés largement dénués de toute aspérité locale autre que celle qui sera créée par le laser, ce qui est un bon point pour assurer la répétitivité de la mesure d'un point à l'autre de l'échantillon.

Le Sel Gemme est un des échantillons qui a pu bénéficier d'une analyse au CPMOH ainsi qu'au Laboratoire de Photonique, Plasmas, et Procédés (LP3) à Marseille en collaboration avec l'équipe de Jörg HERMANN. Les expériences menées sur l'appareillage de Bordeaux, et celui du LP3 permettant de tirer des conclusions similaires mais sur des points légèrement différents touchant à la LIBS sans calibration, nous présenterons ces résultats de manière successive.

En Figure 2.1, on présente le spectre d'un échantillon de NaCl soumis à une analyse LIBS à Bordeaux. L'échantillon était ablaté grâce à un laser Nd : YAG à 1064 nm (10 ns FWHM) délivrant 20 mJ par pulse et focalisé par l'intermédiaire d'une lentille de longueur focale de 10 cm (pour une fluence au foyer d'environ 70 J.cm⁻²). L'émission du plasma était imagée sur l'entrée d'une fibre optique, elle-même couplée à un spectromètre Echelle ARYELLE 400 fournissant un spectre entre 282 nm et 738 nm d'un pouvoir de résolution $\Delta\lambda/\lambda$ de 10 000 sur cette gamme (cf. chapitre 1 Figure 1.5 pour un schéma de principe de l'expérience).

Le spectre obtenu en Figure 2.1 est intégré en espace par le biais de l'usage d'une collecte imageant toute le panache dans l'ouverture numérique de la fibre, mais également en temps, car dans la configuration du spectromètre échelle retenu seul un capteur CCD équipait notre expérience et permettait d'intégrer le signal pendant 230 μ s.

Le spectre donné sur la Figure 2.1 met en lumière plusieurs données intéressantes. La caractéristique la plus frappante qui interpelle immédiatement est l'absence totale de raies de chlore dans la gamme spectrale détectée par le spectromètre Echelle, empêchant ainsi toute analyse CF-LIBS d'aller à son terme. Le second point qui interroge également est le peu de raies de sodium accessibles à l'analyse sans étalonnage. En effet, les zones du spectre non marquées ne sont pas attribuables en raison des grands effets de distorsion de raies qui dénaturent le signal, même si les raies atomiques et/ou ioniques les plus proches fournies dans la littérature sont exclusivement celles émanant du sodium. Les deux points que nous avons indiqués méritent que l'on puisse d'ores et déjà s'attarder à leur sujet selon une convenance généraliste. En effet, malgré le fort obstacle à l'analyse que ces faits

représentent pour l'heure, ils sont néanmoins en quelque sorte le parangon des difficultés que sera amené à rencontrer tout spectroscopiste maniant des plasmas induits par laser à haute irradiane.

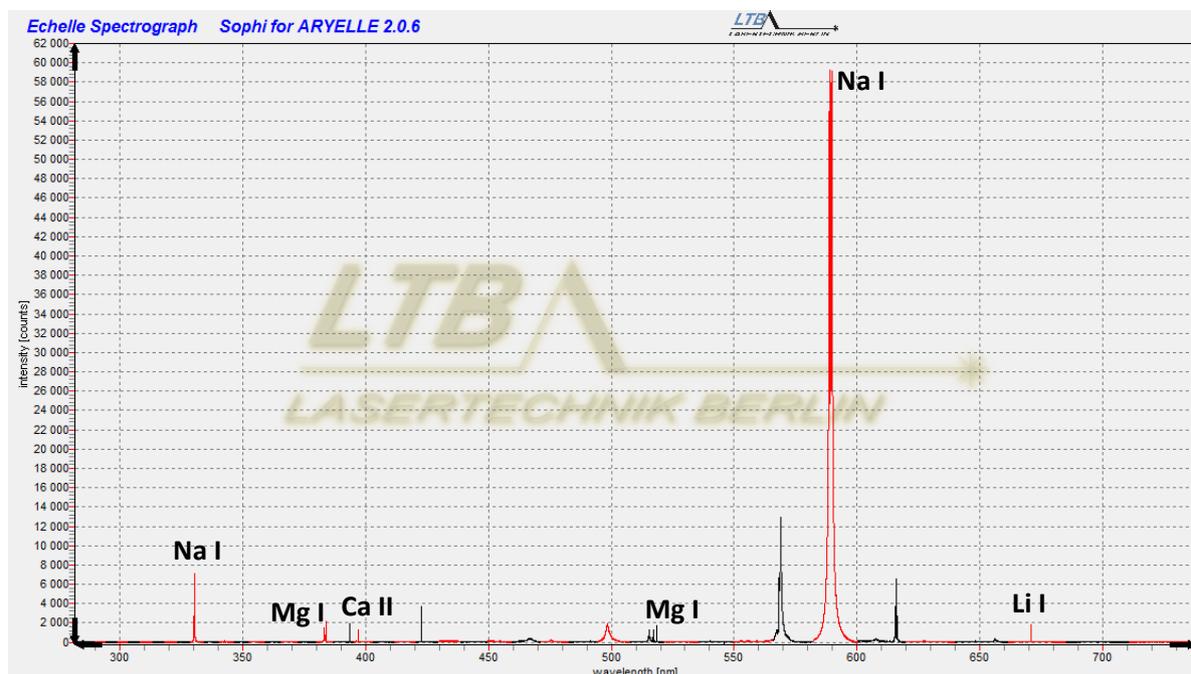


Figure 2.1 : Spectre de NaCl obtenu avec l'instrumentation utilisée à Bordeaux. Délai : 1 μ s. Temps d'intégration sur la CCD : 250 μ s.

Au sujet du premier point, on conviendra que si l'ablation du matériau est supposée comme étant stœchiométrique, il vient que l'absence de chlore au sein du spectre ne signifie pas qu'il n'existe pas de signatures en d'autres longueurs d'ondes. Cette supposition est naturellement largement relayée par les bases de données disponibles sur internet pouvant nous fournir à la fois la position spectrale des raies de Cl I-II, mais également les paramètres atomiques qui leur sont associées.

Première constatation : on remarque que toutes les raies de forte émissivité du chlore neutre sont situées dans une gamme spectrale hors d'atteinte de nombreuses instrumentations (dont celle utilisée à Bordeaux). Il n'est donc pas étonnant de ne pas pouvoir exploiter leurs signatures. Cette particularité rencontrée ici dans le cas du chlore est malheureusement partagée par un certain nombre d'éléments au nombre desquels on peut compter le carbone (raies importantes de C I situées à 193,1 nm et 833,5 nm), l'oxygène (le triplet d'O I autour de 777 nm, mais aussi celui situé vers 844 nm), l'azote (raies intenses principalement placés à 744,23 nm – 746,83 nm – 868,02 nm et 868,34 nm), le fluor (avec notamment les transitions situées à 731,1 nm – 739,87 nm – 775,47 nm et 780,02 nm) ou bien le soufre (182,03 nm – 182,62 nm – 921,28 nm et 922,81 nm).

Il est remarquable de constater que la grande majorité de ces éléments problématiques est constituée par les halogènes et les éléments C, N, ou O impliqués dans la formation de composés organiques. Un utilisateur en CF-LIBS devra donc être extrêmement vigilant quant à l'instrumentation utilisée, lorsque l'analyse portera sur des matrices ayant des chances significatives de receler ces éléments problématiques sur lesquels nous reviendrons. Une des solutions pour résoudre cet inconvénient consiste à générer un plasma dont les conditions d'ionisation et d'excitation en son sein sont suffisamment favorables pour pouvoir récolter l'émission des ions de

ces éléments. A ce titre, l'absence entre 386 nm et 545 nm de raies corrélées à la présence de chlore ionisé semble indiquer que la température rencontrée en moyenne au sein du plasma est insuffisante pour permettre de produire une quantité suffisamment significative d'ions Cl II.

Tableau 2-1 : Paramètres spectroscopiques (longueur d'onde, coefficients d'Einstein, et énergies absolues des niveaux d'énergie) des raies les plus intenses du chlore neutre (Cl I) et une fois ionisé (Cl II). Tiré de la référence [4].

| Longueur d'onde (nm) | Attribution | $g_k \cdot A_{ki}$ (s^{-1}) | Energie du niveau inférieur (eV) | Energie du niveau supérieur (eV) |
|----------------------|-------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 386,083 | Cl II | 2,4e+09 | 15,960587 | 19,171013 |
| 479,455 | Cl II | 7,28e+08 | 13,375372 | 15,960587 |
| 481,006 | Cl II | 5,0e+08 | 13,375372 | 15,952249 |
| 489,677 | Cl II | 7,9e+08 | 15,719257 | 18,250503 |
| 490,477 | Cl II | 5,7e+08 | 15,714373 | 18,241493 |
| 491,773 | Cl II | 3,8e+08 | 15,712107 | 18,232571 |
| 507,826 | Cl II | 5,4e+08 | 15,719257 | 18,160044 |
| 521,794 | Cl II | 3,8e+08 | 13,961780 | 16,337231 |
| 522,135 | Cl II | 2,3e+08 | 13,961780 | 16,335676 |
| 542,323 | Cl II | 1,3e+08 | 13,675064 | 15,960587 |
| 544,337 | Cl II | 7,5e+07 | 13,675174 | 15,952249 |
| 822,174 | Cl I | NA | NA | NA |
| 837,594 | Cl I | 2,2e+08 | 8,9216994 | 10,401534 |
| 857,524 | Cl I | 4,8e+07 | 9,0294014 | 10,474843 |
| 858,597 | Cl I | 1,1e+08 | 8,9874364 | 10,431070 |

C'est dans la droite lignée de ces constatations que nous avons entrepris de collaborer avec l'équipe Plasmas du laboratoire LP3 à Marseille dans le but de détecter les raies du chlore et de façon à faire aboutir une analyse en CF-LIBS de ce minéral.

Le montage expérimental utilisé à cette occasion peut être retrouvé dans certaines publications de cette équipe, comme par exemple la référence [5] dont la Figure 2.2 montrée ci-dessous est extraite. Le plasma est généré par la focalisation d'impulsions de 10-20 mJ issues d'un laser Nd : YAG à 1064 nm et focalisées sur un échantillon placé dans une chambre d'expériences permettant si besoin est de travailler à pression réduite et de substituer comme gaz de travail des gaz nobles comme l'argon à l'air ambiant. Le rayonnement du plasma est alors collecté par une fibre optique et dirigé dans un spectromètre ARYELLE Butterfly possédant deux encoches pour fibres optiques.

Ces dernières servent à enregistrer l'émission en deux parties : l'une entre 190 nm et 329 nm permettant de récolter le spectre du milieu dans la gamme des UV moyens, l'autre entre 291 nm et 879 nm correspondant à l'intervalle visible-proche infrarouge. Ce spectromètre étant couplé à un capteur CCD intensifié (ou ICCD, dont le gain était fixé à 210), il était possible d'enregistrer l'évolution du spectre à différents instants de l'évolution du panache.

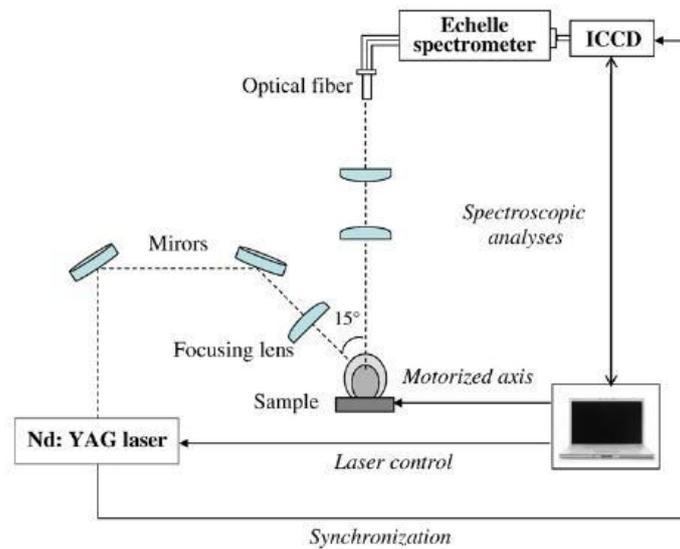


Figure 2.2 : Montage expérimental utilisé lors de nos expériences conjointes au laboratoire LP3. Schéma tiré de [5].

L'échantillon d'Halite a d'abord été ablaté par des pulses de 20 mJ, à l'air libre, et avec le dispositif décrit précédemment. Son émission a été enregistrée à des délais divers grâce à l'ICCD. On représente dans le graphique 2.3 l'évolution temporelle de la raie de Cl I à 837,6 nm et en 2.4 celle de Cl II à 479,46 nm dans ces conditions expérimentales.

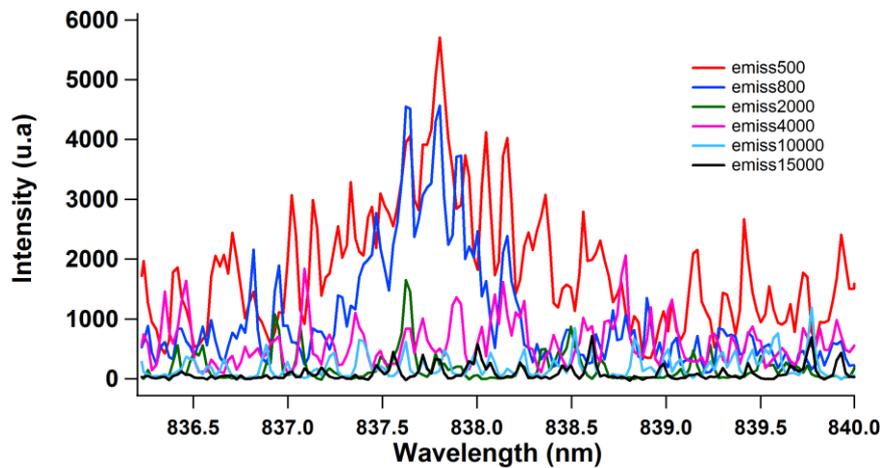


Figure 2.3 : Evolution temporelle de la raie de chlore neutre à 837,6 nm dans un plasma de NaCl ablaté sous air à pression atmosphérique à différents instants : 500 ns, 800 ns, 2 µs, 4 µs, 10 µs et 15 µs. Les temps d'intégration sur le capteur ICCD sont respectivement 100 ns, 200 ns, 500 ns, et 2 µs pour les trois derniers délais. Gain de l'ICCD : 210.

On voit très bien que les résultats ici présentés ne sont guère plus satisfaisants que ceux obtenus par le biais de l'appareillage disponible à Bordeaux. Si on remarque fugacement l'apparition des deux raies ici exposées, le rapport signal/bruit est ici par trop insuffisant pour permettre d'achever une quelconque analyse du spectre. Il est par ailleurs utile de souligner dès à présent que si l'ICCD constitue un plus notable dans l'analyse temporelle des spectres LIBS, il faut néanmoins prendre

garde au bruit généré par ce type de capteurs, bien souvent plus élevé que celui produit par le capteur non intensifiés. Il convient donc de mettre en place des stratégies d'accumulations de spectres de façon à augmenter le rapport signal/bruit et exploiter de petites raies d'émission qui la plupart du temps permettent d'améliorer la performance du diagnostic par graphes de Boltzmann.

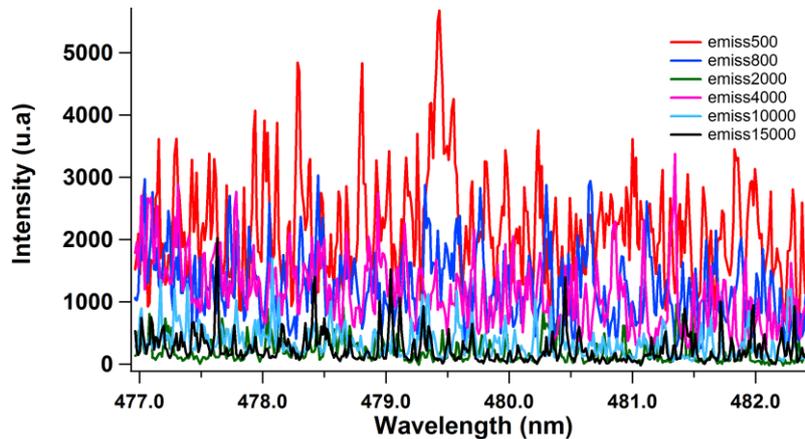


Figure 2.4 : Evolution temporelle de la raie de chlore une fois ionisé à 479,46 nm dans un plasma de NaCl généré sous air à pression atmosphérique. Les conditions de collecte sont similaires à celles décrites en Figure 2.3. Gain de l'iCCD : 210.

Devant ce premier constat d'échec, il a été choisi de réitérer l'expérience en remplaçant l'air à pression atmosphérique par de l'argon sous pression réduite. Le choix de ces deux paramètres peut être expliqué d'une part par le fait qu'un plasma généré dans un faible environnement gazeux présente généralement un taux d'ablation supérieur (i.e plus de particules issues de la cible présentes au sein du plasma) en raison de la non présence d'atomes issus du milieu ambiant qui participeraient à la formation du plasma lors du processus d'ablation [6].

En second lieu, l'utilisation de l'argon comme gaz vecteur découle de toutes les études ayant montré par le passé que la génération d'un plasma dans les gaz nobles est déterminée par la haute température dont fait montre le milieu en comparaison avec sa génération dans un milieu tel que l'air [7]. Les conditions d'excitation des particules lourdes présentes dans le milieu augmentant régulièrement avec la valeur des paramètres du plasma : la densité électronique (n_e , en cm^{-3}) et la température (T_e , en K ou en eV), on comprend dès lors tout l'avantage qu'il y a à générer un plasma de température plus élevée.

On présente en Figures 2.5 et 2.6 les spectres relevés dans ces conditions expérimentales dans les mêmes zones spectrales que celles exposées dans les Figures 2.3 et 2.4. De façon à clairement exposer la significative amélioration constatée, on a représenté pour comparaison (en pointillés noirs) le signal relevé dans l'air pour lequel la distinction des raies du chlore est la meilleure.

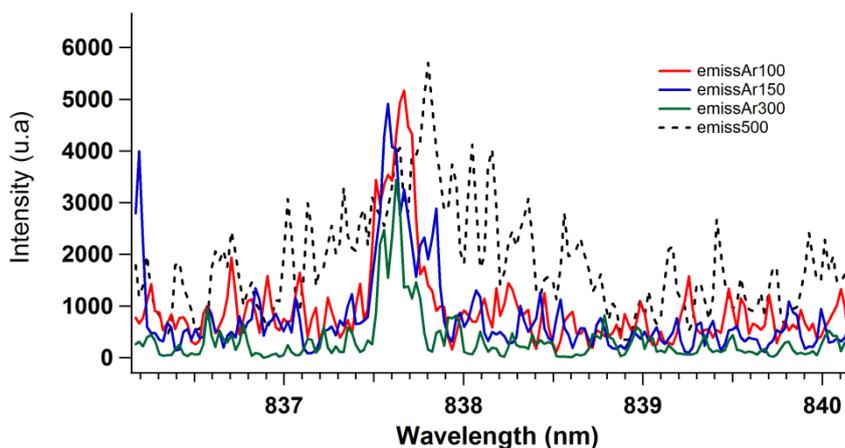


Figure 2.5 : Emission du plasma relevée entre 836 nm et 840 nm (raie de Cl I à 837,6 nm) pour un panache d'ablation généré sous argon à 5 millibars. Les délais d'acquisition sont de 100, 150 et 300 ns et les temps d'intégration sur capteur sont respectivement de 50 ns, 50 ns, et 150 ns. En pointillés noirs, on représente le même rayonnement à 500 ns (délai) / 100 ns (porte) dans l'air à 1 bar. Gain de l'iCCD : 210.

Si on constate clairement une amélioration du signal, particulièrement dans l'intervalle spectral concerné par l'émission du chlore ionisé, nous devons notamment prendre garde à ne pas confondre les raies d'émission d'argon une fois ionisé qui apparaissent de façon substantielle dans ces conditions de génération du panache. L'utilisation de la base de données du NIST [8] nous permet d'éviter cet écueil en ne relevant dans la zone d'émission dépeinte par la Figure 2.6 qu'une raie d'argon II à 480,6 nm. Cette saine précaution étant effectuée, on peut ainsi se permettre de poursuivre sereinement le processus d'analyse CF-LIBS.

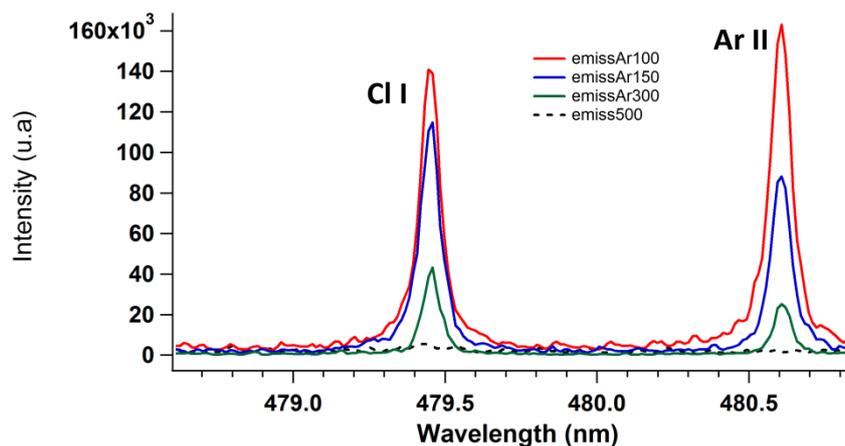


Figure 2.6 : Emission du plasma relevée entre 478,5 nm et 481 nm (raie de Cl I à 479,45 nm) pour un panache d'ablation généré sous argon à 5 millibars. Les délais d'acquisition sont de 100, 150 et 300 ns et les temps d'intégration sur capteur sont respectivement de 50 ns, 50 ns, et 150 ns. En pointillés noirs, on représente le même rayonnement à 500 ns / 100 ns dans l'air à 1 bar. On notera l'apparition d'une raie d'Ar II à 480,6 nm. Gain de l'iCCD : 210.

Cette exacerbation des raies ioniques du chlore est aussi le lot de celles appartenant au sodium, ce qui permet de diversifier notablement notre choix sur ces transitions. On indique dans le tableau 2.2 les raies qui ont retenu notre attention dans la construction du graphique de Boltzmann. Comme démontré au chapitre 1 (équations (1) à (6)), et comme cela est rappelé dans l'équation (1) de ce

chapitre, on notera utilement que les positions en énergie des niveaux supérieurs des transitions ioniques sont corrigées des potentiels d'ionisation des formes neutres du sodium et du chlore.

On remarque que seul l'argon présente des raies exploitables à la fois sous sa forme neutre et sous sa forme ionisée. Celui-ci étant l'élément possédant les transitions les mieux connues (cf. Table 2.2) et les plus nombreuses on déterminera la température du plasma grâce à un graphique de Saha-Boltzmann, et on cherchera dans un premier temps à savoir si graphiquement les transitions de Na II et de Cl II s'alignent de façon convenable suivant une droite définie par la température d'excitation de l'argon. Si ce fait est avéré, on notera alors les interceptions de ces deux droites parallèles avec l'axe des ordonnées, ces valeurs à l'origine de ces dernières étant indispensable pour continuer l'analyse LIBS sans étalonnage.

Quelques mots tout d'abord pour décrire la technique du graphique de Saha-Boltzmann qui sera utilisé de façon intensive tout au long de ce manuscrit. Cette méthode, proposée il y a maintenant plus d'une dizaine d'années par Yalcin et al. [9] puis systématisée dans le domaine de l'analyse LIBS par Aragon et Aguilera [10], consiste à prendre en compte non pas seulement les raies issues d'une forme particulière d'un élément chimique présent au sein du plasma (par exemple ici seulement les raies d'Ar II par exemple), mais également celles émanant de plusieurs formes successives d'ionisation d'un même composé (i.e. ici Ar I et Ar II).

La droite de régression obtenue est généralement bien plus précise dans la détermination de la température du plasma que celle déduite d'un « simple » graphique de Boltzmann en vertu du fait que les écarts relatifs en énergie séparant les niveaux atomiques des niveaux ioniques sont toujours (en LIBS tout du moins) très supérieurs à l'énergie associée à la température d'excitation des éléments au sein du panache $k_B \cdot T_{exc.}$, avec k_B la constante de Boltzmann (en $J \cdot K^{-1}$ ou $J \cdot eV^{-1}$) et $T_{exc.}$ la température d'excitation des niveaux des particules lourdes du plasma (K ou eV), ce qui limite les erreurs dues aux incertitudes expérimentales dans le relevé des intensités de raies et celles émanant de notre relative méconnaissance des paramètres atomiques des espèces présentes au sein du milieu.

Mathématiquement, un graphique de Saha-Boltzmann est décrit par l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \cdot \lambda}{g_j \cdot A_{ji}} \right) - \alpha \cdot \ln \left[\left(\frac{m_e \cdot k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_e} \right] = - \frac{\Delta E + \alpha E_{ion}}{k_B \cdot T} + \ln \left(\frac{F \cdot N_0}{Z(T)} \right) \quad \mathbf{1)}$$

Que l'on peut encore écrire : $\ln \left(\frac{I_{ij} \cdot \lambda}{g_j \cdot A_{ji}} \right) + D_\alpha(T) = - \frac{\Delta E + \alpha E_{ion}}{k_B \cdot T} + \ln \left(\frac{F \cdot N_0}{Z(T)} \right) \quad \mathbf{2)}$

Où I_{ij} est l'intensité intégrée en fréquence d'une raie donnée (u.a), λ sa longueur d'onde (nm), $g_j \cdot A_{ji}$ le produit de la dégénérescence de son niveau haut par le coefficient de désexcitation spontanée de la raie (s^{-1}), α est la charge de la particule (0 pour un neutre, 1 pour une forme une fois ionisée, etc.), \hbar la constante de Planck réduite (J.s), m_e la masse de l'électron (kg), T la température du plasma à trouver (en K seulement), n_e sa densité (m^{-3}), ΔE l'écart en énergie des niveaux mis en jeu par la transition considérée (eV), E_{ion} le potentiel d'ionisation de l'élément neutre (eV), N_0 la densité totale de **l'élément dans sa forme neutre** (m^{-3}), $Z(T)$ la fonction de partition à la température T de

l'élément neutre et F un facteur expérimental du à la réponse de la chaîne de mesure que l'on détermine en toute fin de procédure.

Tableau 2-2 : Récapitulatif des raies utilisées dans l'analyse quantitative d'un plasma de NaCl généré dans de l'argon à 5 mbar. Toutes les constantes physiques nécessaires au calcul ont été extraites de la référence [8]. Le code utilisé pour évaluer la précision de connaissance des coefficients d'Einstein $\Delta A_{ki}/A_{ki}$ des raies est le suivant. A : $\leq 3\%$ - B + : $\leq 7\%$ - B : $\leq 10\%$ - C : $\leq 25\%$ - D : $\leq 50\%$.

| Attribution | Long. Onde (nm) | Niveau bas (eV) | Niveau haut (eV) | g.A (s ⁻¹) | Précision (NIST) |
|-------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------------|------------------|
| Ar I | 763,51 nm | 11,5483537 | 13,1717769 | 1,22E+08 | C |
| Ar I | 811,53 nm | 11,5483537 | 13,0757149 | 2,32E+08 | C |
| Ar II | 372,93 nm | 32,4028534 | 35,7264978 | 1,92E+08 | B |
| Ar II | 401,385 nm | 32,1655009 | 35,2535327 | 8,40E+07 | A |
| Ar II | 404,289 nm | 34,1855479 | 37,251401 | 1,62E+08 | B |
| Ar II | 426,652 nm | 32,4028534 | 35,3080106 | 9,84E+07 | B |
| Ar II | 433,12 nm | 32,5075279 | 35,3693067 | 2,30E+08 | A |
| Ar II | 437,96 nm | 32,5714712 | 35,4015808 | 2,01E+08 | A |
| Ar II | 440,09 nm | 32,2031135 | 35,020083 | 6,40E+07 | B |
| Ar II | 457,93 nm | 33,0248324 | 35,7315369 | 1,60E+08 | B |
| Ar II | 458,98 nm | 34,1855479 | 36,8860321 | 3,98E+08 | A |
| Ar II | 460,956 nm | 34,2131128 | 36,9020741 | 6,31E+08 | A |
| Ar II | 465,79 nm | 32,8990263 | 35,5600853 | 1,78E+08 | B |
| Ar II | 472,68 nm | 32,8990263 | 35,5212598 | 2,35E+08 | A |
| Ar II | 473,59 nm | 32,4028534 | 35,020083 | 2,32E+08 | A |
| Ar II | 484,781 nm | 32,5075279 | 35,0643437 | 1,70E+08 | B |
| Ar II | 490,46 nm | 34,3749413 | 36,9020741 | 3,00E+07 | B+ |
| Ar II | 496,508 nm | 33,0248324 | 35,5212598 | 1,58E+08 | A |
| Na II | 288,1149 nm | 38,080312 | 42,382341 | 2,50E+08 | A |
| Na II | 288,6259 nm | 42,106801 | 46,401213 | 5,35E+08 | B+ |
| Na II | 292,0944 nm | 38,153711 | 42,397131 | 2,00E+08 | A |
| Na II | 297,499 nm | 38,153711 | 42,320045 | 1,94E+08 | B+ |
| Na II | 297,966 nm | 42,04111 | 46,200915 | 1,37E+09 | B+ |
| Na II | 305,3665 nm | 42,347142 | 46,406137 | 2,09E+09 | B+ |
| Na II | 308,0251 nm | 42,397131 | 46,421095 | 1,40E+09 | B+ |
| Na II | 313,5478 nm | 38,153711 | 42,106801 | 2,23E+08 | A |
| Cl II | 429,1707 nm | 28,679107 | 31,56722 | 1,00E+08 | D |
| Cl II | 476,8651 nm | 30,052784 | 32,652042 | 3,80E+08 | D |
| Cl II | 478,132 nm | 30,061862 | 32,654233 | 7,00E+08 | D |
| Cl II | 479,4556 nm | 26,342372 | 28,927587 | 7,28E+08 | C |
| Cl II | 481,007 nm | 26,342372 | 28,919249 | 5,00E+08 | C |
| Cl II | 481,948 nm | 26,3423732 | 28,914217 | 3,00E+08 | C |
| Cl II | 489,6783 nm | 28,686257 | 31,217503 | 7,90E+08 | D |
| Cl II | 507,8267 nm | 28,686257 | 31,127044 | 5,40E+08 | D |
| Cl II | 509,9303 nm | 28,679107 | 31,109825 | 1,90E+08 | D |
| Cl II | 539,2125 nm | 28,969263 | 31,26798 | 7,00E+08 | D |

Le tracé pour tout un groupe de raies de $\ln\left(\frac{I_{ij}\cdot\lambda}{g_{j\cdot A_{ji}}}\right) + D_{\alpha}(T)$ en fonction de $\Delta E + \alpha E_{ion}$, est donc une droite de pente $-1/k_B\cdot T$ qui permet de remonter à la température du milieu. On note cependant que le terme $D_{\alpha}(T)$ est lui-même dépendant de cette température. En conséquence, l'analyse par graphe de Saha-Boltzmann ne peut débuter que si l'on fixe une valeur initiale à la température du niveau.

Cette initialisation permet dès lors de tracer un graphique dont la régression fournit en retour une nouvelle température, qui sera ré-implémentée de nouveau, dans l'équation (1), et ainsi de suite. On est donc en présence d'un processus itératif qui converge généralement en moins de 5-6 étapes de calcul vers une température, l'incertitude dans sa détermination étant souvent inférieure à 5 % [11].

Les tracés des graphes de Saha-Boltzmann obtenus pour les trois différentes mesures effectuées sur les données acquises lors de nos expériences à Marseille sont produits en Figures 2.7 et 2.8 détaillant pour chaque série de données la pente associée aux données d'émission fournies par l'argon. On indique sur chaque graphique la pente de la courbe, ainsi que le coefficient R^2 lié à l'incertitude de la régression l'affectant.

On constate premièrement que l'alignement des points correspondant au sodium et au chlore est assez bon à tous les délais, ce qui constitue généralement un bon indice d'équilibre thermodynamique local (ETL) au sein du plasma [11]. La très nette prédominance des transitions ioniques qu'on peut noter lorsqu'on jette un œil à la table 2.2 peut s'expliquer par la température très relevée dans le milieu, qui s'élève à 25800 K pour un délai de 100 ns après l'ablation de la cible, pour ensuite décroître à 24200 K puis 21400 K aux deux délais suivants.

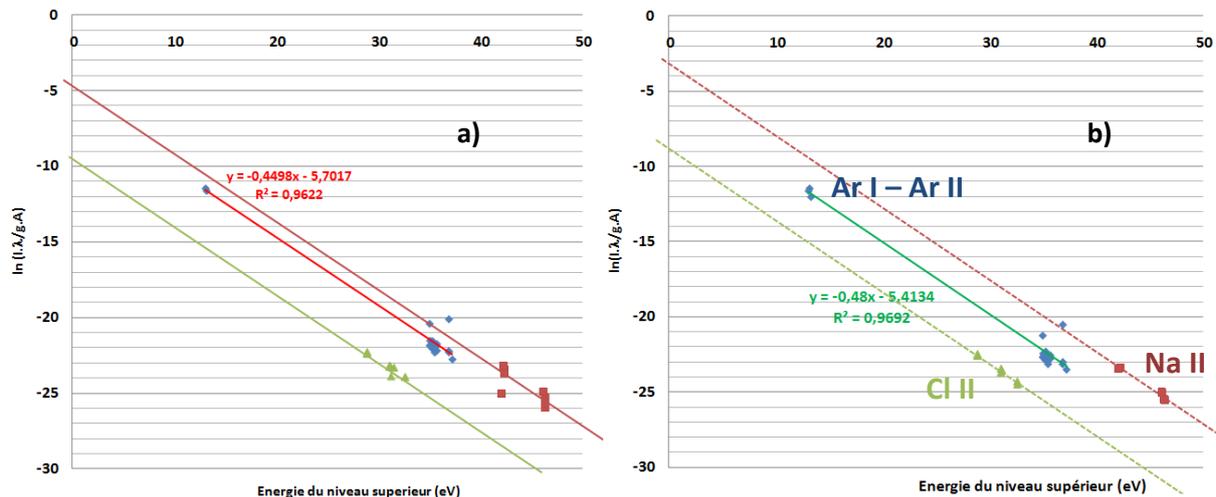


Figure 2.7 : Graphiques de Boltzmann obtenus dans le cas d'un échantillon de NaCl ablaté dans 5 mbar d'argon à des délais de (a) 100 ns (50 ns d'intégration) et (b) 150 ns (50 ns de temps de porte). On représente en bleu les groupes de points représentatifs de raies d'argon neutre et une fois ionisé, en rouge les raies issues du sodium une fois ionisé, et en vert les raies d'émission du chlore une fois ionisé.

La qualité du graphique de Boltzmann permettant de poursuivre plus avant l'analyse, nous allons alors nous attacher à relever les ordonnées à l'origine des différentes droites parallèles obtenues

(puisque l'ETL impose que la température d'excitation soit la même localement pour tous les composés du plasma). De façon générale, la concentration du degré d'ionisation d'un élément considéré à l'intérieur du plasma est donnée par :

$$N_{\alpha} = \frac{\exp(b).Z_{\alpha}(T)}{F'} ; \alpha = I, II \quad \mathbf{3)}$$

Dans le cas qui nous préoccupe, ne connaissant pas encore la valeur du paramètre F' , on relève donc simplement $F'.N_{\alpha} = \exp(b).Z_{\alpha}(T)$. Pour ce faire, les valeurs des fonctions de partition à la température du plasma peuvent être calculées à l'aide de tabulations disponible sur internet ([8], [12]).

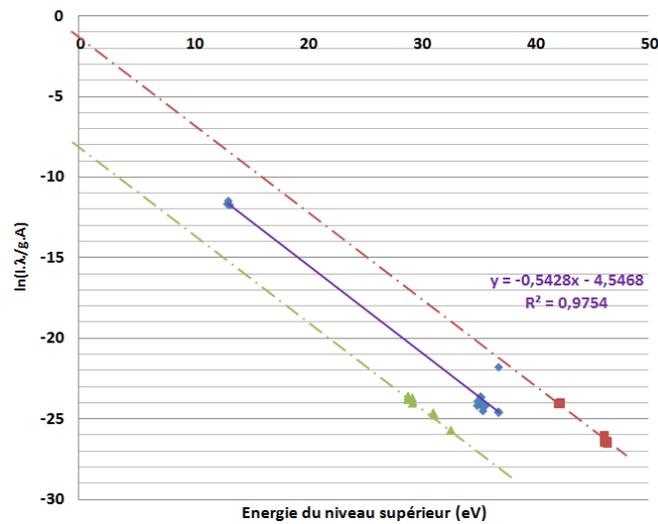


Figure 2.8 : Graphiques de Boltzmann obtenus dans le cas d'un échantillon de NaCl ablaté dans 5 mbar d'argon à 300 ns et 150 ns de temps de porte. On représente en bleu les groupes de points représentatifs de raies d'argon neutre et une fois ionisé, en rouge les raies issues du sodium une fois ionisé, et en vert les raies d'émission du chlore une fois ionisé.

Le calcul de ces valeurs n'est toutefois pas suffisant car il ne reflète que les abondances relatives des formes ionisées des éléments. On peut calculer leurs concentrations en faisant intervenir la forme de l'équation de Saha donnée par Ciucci et al. dans leur publication de 1999. Dans cette relation, les quantités $F.N_{II}$ (formes ionisées des composés chimiques) et $F.N_I$ entretiennent une relation de la forme suivante.

$$\frac{F.N_{II}}{F.N_I} = 6 \times 10^{21} \cdot \frac{g_0^{II}.T^{\frac{3}{2}}}{g_0^I.n_e} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ion}}{T}\right) \quad \mathbf{4)}$$

Où l'on indique la température du plasma en eV, et où g_0^I et g_0^{II} sont respectivement les dégénérescences des niveaux fondamentaux des formes neutres et ionisées.

Pour être utilisées, les équations (1) et (4) doivent faire appel à une mesure de la densité électronique du plasma. En spectroscopie CF-LIBS, celle-ci est dérivée de la mesure de l'élargissement Stark d'une raie **non auto-absorbée** (i.e pas artificiellement élargie par la saturation de l'émission) et de la comparaison de cette valeur avec les largeurs tabulées dans des bases de données de référence ([13]-[14]-[15]-[16]-[17]). Dans cette étude, nous avons considéré les raies

d'argon II à 460,96 nm et 487,99 nm qui ont fourni comme densités les valeurs successives de $2,66 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ - $2,41 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $2,14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ à respectivement 100, 150, et 300 ns de délai.

Une fois toutes les quantités atomiques et ioniques dérivées par l'analyse, il nous reste à déterminer le facteur F instrumental pour remonter à la concentration voulue. Lorsque tous les éléments sont détectés, i.e lorsque des signatures ioniques et atomiques sont présentes pour tous les éléments dans le spectre, alors on pose que la somme de toutes les concentrations (α , degré d'ionisation / S, élément chimique) est égale à 1 :

$$\sum_{\alpha} \sum_S C_{\alpha,S} = 1 \Rightarrow \frac{1}{F} \sum_{\alpha} \sum_S \exp(b_{\alpha,S}) \cdot Z_{\alpha,S}(T) = 1 \quad \mathbf{5)}$$

Soit encore :

$$F = \sum_{\alpha} \sum_S \exp(b_{\alpha,S}) \cdot Z_{\alpha,S}(T) \quad \mathbf{6)}$$

Une fois le facteur F déterminé, on accède aux concentrations. Soulignons que ces concentrations sont reliées (via l'équation de Boltzmann) au nombre total d'émetteur par unité de volume. Ce sont donc des concentrations atomiques qui sont fournies par cette méthode.

Au final, les concentrations atomiques déduites de ces analyses permettent d'aboutir aux résultats suivants, détaillés en table 2.3.

Il apparait nettement qu'à l'inverse des résultats exhibés par les graphiques de Boltzmann, les prédictions quantitatives tirées de la spectroscopie LIBS sans calibration sont assez éloignées de l'égalité des concentrations atomiques (50 % de sodium – 50 % de chlore) qu'on pourrait attendre d'une analyse sans calibration d'un composé comme le sel gemme.

Tableau 2-3 : Résultats d'une analyse quantitative menée en CF-LIBS pour un échantillon de NaCl à différents délais.

| Conditions d'acquisition | Concentrations atomiques (%) |
|---|---|
| 100 ns de délai 50 ns d'intégration | sodium : 90,96 chlore : 9,04 |
| 150 ns de délai 50 ns d'intégration | sodium : 95,42 chlore : 4,58 |
| 300 ns de délai 150 ns d'intégration | sodium : 98,86 chlore : 1,14 |

La mauvaise performance de l'analyse LIBS sans calibration peut a priori être expliquée par l'écart significatif existant entre les ordonnées à l'origine interceptant les droites de régression, approximant elles même l'ordonnancement des groupes de raies du sodium et du chlore. L'échelle logarithmique du graphique de Boltzmann implique dès lors que le composé possédant l'ordonnée la plus élevée, comme ici le sodium, soit de plusieurs ordres de grandeur plus concentré que le chlore arrivant pas moins de 7 unités derrière ce dernier. Même si en l'occurrence le rapport entre les fonctions de partition est en faveur du chlore (Z_{NaII} est égale à 1 sur toute la gamme de températures rencontrées au sein du plasma tandis que Z_{ClII} elle, est comprise entre 11 et 12 d'après les références [8] et [12]), ce relatif rééquilibrage ne suffit pas à compenser le déséquilibre initial existant du fait de

cet écart relatif dans les ordonnées. On note d'ailleurs que c'est lorsque la température d'excitation du panache est la plus élevée (100 ns après l'ablation, cf. figure 2.6) qu'on trouve l'écart le plus « minime » entre les concentrations de sodium et de chlore.

Nous reviendrons de manière plus générale sur les possibles causes pouvant expliquer les mauvaises performances de la technique LIBS sans calibration. Cependant tentons d'y voir un peu plus clair dès à présent sur cet échantillon particulier.

En particulier, on peut s'interroger dès à présent sur la pertinence de l'utilisation d'un diagnostic comme un graphique de Boltzmann sur un plasma généré à partir d'une cible plongée dans une atmosphère raréfiée. On sait notamment de par notre étude de la bibliographie dévolue à ce sujet ([18], [19]), que les plasmas issus d'une interaction laser matière dans ce type d'environnement sont susceptibles de faire montre de deux particularités qui ne s'inscrivent pas dans le cahier des charges requis dans une analyse LIBS sans calibration : ils sont souvent très inhomogènes du fait de leur rapide expansion et donc requièrent en théorie de pouvoir bénéficier d'instrumentations permettant de résoudre spatialement leur émission (cf. par exemple [18]), et d'autre part cette dynamique très rapide leur permet parfois de s'affranchir rapidement de conditions d'excitation propices à l'établissement de l'ETL en leur sein.

La qualité des graphiques de Boltzmann dérivés à l'occasion du traitement de cet échantillon semblant s'opposer à ce constat, nous examinerons plus avant cette problématique à l'occasion du récapitulatif des enseignements de ce chapitre.

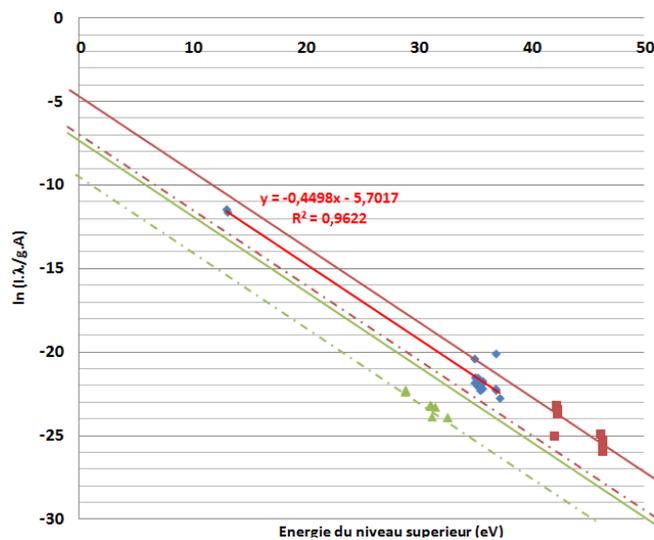


Figure 2.9 : Graphe de Saha-Boltzmann pour des paramètres de 100 – 50 ns représentant deux situations pour lesquelles le rapport trouvé de concentrations est correct au final. En bleu avec une droite rouge de régression, les raies de l'argon.

Avant de passer au cas de la fluorine (CaF_2), l'expérimentateur peut tenter de tirer les choses un peu plus au clair en représentant sur un des graphiques de Boltzmann précédemment mis en avant en Figures 2.7 et 2.8, ce que devrait être la position des droites parallèles tracées pour le sodium ou le chlore si jamais on trouvait au final un rapport de concentration de 1 (i.e. 50 % atomique de Na et 50 % atomique de Cl). Nous représentons à cette fin en Figure 2.9 un tel graphique où l'on a représenté deux séries de barres parallèles : l'une en trait pleins correspondrait à ce que devrait être le

graphique de Boltzmann si jamais la prédiction pour le sodium (trait plein rouge) était bonne mais que la prédiction pour le chlore était inexacte (trait plein jaune). L'autre en pointillés dépeint la situation inverse, à savoir une bonne prédiction pour le chlore (trait pointillé jaune) et non pour le sodium (trait pointillé rouge).

Ce diagnostic nous permet de tirer les conclusions suivantes. S'il s'avère qu'à l'extrême limite des choses que la droite de régression tracée pour le chlore s'avère bien placée dans le plan de Boltzmann, on en déduit que sa consœur tracée pour ajuster au mieux les transitions du sodium doit être abaissée d'environ 2,2 unités pour intercepter l'axe vertical en -7 au lieu de -4,8. Cette situation reviendrait à placer les premiers points du nuage de point à des abscisses correspondant à celles données dans la base de données du NIST, lesquelles n'incluent pas l'ajout nécessaire qu'il faille faire du potentiel d'ionisation de Na I ($\approx 5,14$ eV) comme indiqué dans l'équation (1). Retenir ces valeurs en lieu et place des valeurs indiquées en Table 2.2 semble peu crédible, même si on peut s'interroger à cette occasion sur la justesse (et non la précision !) des énergies des niveaux atomiques de Na II données dans les bases de données, dont certaines valeurs sont issues d'études n'ayant plus été réévaluées depuis plus de 30 ans.

A l'inverse, si on considère comme correcte la place de la droite ajustant les transitions du sodium, cette conclusion implique de rehausser de plus de 2 unités les ordonnées des transitions de Cl II, signifiant par là leur très forte auto-absorption. Cette analyse nous indique qu'au delà du problème d'ETL, il existe probablement deux contributions (incertitudes sur les valeurs des énergies des niveaux, phénomènes d'auto-absorption touchant les raies de Cl II) permettant d'expliquer au moins en partie pourquoi les résultats obtenus dans le cas de cet échantillon sont éloignés de la composition que l'on pourrait s'attendre à obtenir.

b) Analyse d'un échantillon de fluorine (CaF₂)

La fluorine est également un des exemples d'échantillons susceptible de faire l'objet d'un examen approfondi en LIBS sans calibration, sans pour autant avoir à s'inquiéter de la possible présence de raies issues d'éléments comme l'oxygène. Il appartient à ce titre comme la Halite au sous groupe des composés Halides dépourvus d'eau [3]. Comme la Halite, sa ductilité rend très favorable les conditions d'ablation du matériau en présentant facilement des plans de très bonne qualité susceptibles de ne pas perturber localement l'ablation par des rugosités non maîtrisées.

La fluorine présente par ailleurs comme point commun avec la Halite de ne pas exhiber de raies issues du fluor sur toute la gamme spectrale caractéristique de l'appareillage que nous avons usité à Bordeaux, et ce même si il existe en principe des transitions de fluor très intenses à 350,31 nm – 350,56 nm – 384,71 nm – 385 nm – 385,17 nm – 402,47 nm – 402,5 nm et 402,55 nm pour l'ion F II, et 623,97 nm – 634,85 nm – 641,37 nm – 677,4 nm – 683,43 nm – 685,6 nm – 687,02 nm – 690,25 nm – 690,98 nm – 696,64 nm – 703,75 nm – 712,79 nm et 720,24 nm pour l'atome de F I. On peut s'apercevoir rapidement au détour de la Figure 2.10 que non seulement toutes ces raies (positions localisées en orange pour F II et en vert pour F I) n'apparaissent pas, mais que des signaux moléculaires émergent de façon significative dans le spectre LIBS.

Une analyse des bandes moléculaires présentes sur le spectre, et dont on peut apercevoir les détails en Figure 2.10, à l'aide des ouvrages de référence dédiés au sujet ([20], [21]) révèle que ces structures spectrales sont caractéristiques de la molécule de CaF. La présence de fluor est donc uniquement détectable sous forme moléculaire dans les spectres générés à Bordeaux.

L'exploitation de ces bandes moléculaires n'autorisant pas à l'heure actuelle à remonter à la concentration élémentaire du plasma en l'absence de raies élémentaires de composés issus de la matrice [22], il ne nous est donc pas permis de poursuivre sur ce type de spectre.

Il est dès lors permis de s'interroger sur la capacité d'une instrumentation permettant une résolution en temps du rayonnement du milieu à aboutir à une analyse quantitative de ce type de plasma. Pour répondre à cette question, on présente en Figure 2.11 les profils de raies d'émission du fluor neutre et tels qu'enregistrés à différents délais et temps de pose dans l'air à pression atmosphérique, et dans de l'argon à 5 millibars.

Les paramètres d'acquisition de ces spectres sont les suivants : 100 ns de délai, 50 ns de temps de porte – 150 ns de délai et 50 ns de temps d'acquisition, et enfin 200 ns de délai et 50 ns de durée d'accumulation sur capteur.

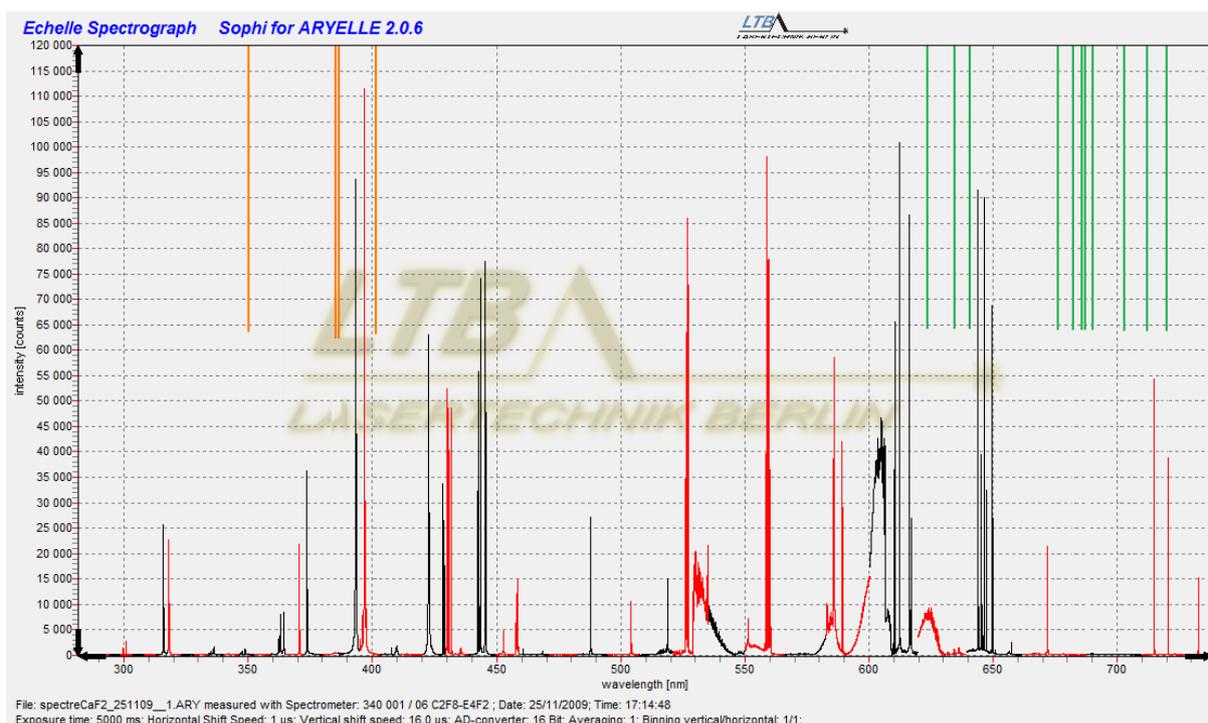


Figure 2.10 : Spectre de CaF₂ obtenu avec l'instrumentation utilisée à Bordeaux. Délai d'acquisition : 1 μ s. Temps d'intégration sur la CCD : 250 μ s. On signale par des traits verticaux colorés, les longueurs d'ondes théoriques d'apparition de transitions du fluor neutre (Vert) et du fluor une fois ionisé (Orange).

Si la Figure 2.11 révèle qu'il existe bel et bien une faible émission du fluor atomique qui tend très rapidement à disparaître (en moins de 1 μ s, ce qui explique l'absence de raies de fluor dans le spectre montré en 2.7) pour laisser place exclusivement aux structures de bandes de la molécule CaF, celle-ci ne se limite malheureusement qu'à la raie à la raie de F I à 685,6 nm, toutes les autres

transitions fortes listées dans les bases de données de référence étant malheureusement absentes ou trop dégradées par un mauvais rapport signal sur bruit pour être pleinement utilisables.

En revanche, à l'image de la Halite, un examen attentif des spectres dérivés des expériences d'ablation de CaF_2 (Figures 2.12 et 2.13) dans de l'argon basse pression permet de pointer du doigt la forte poussée des raies d'émission du fluor neutre et ionisé d'une part, et la nette prédominance en intensité des raies de F II d'autre part, ce qui semble être un indice là encore de fortes températures d'excitation au sein du panache d'ablation.

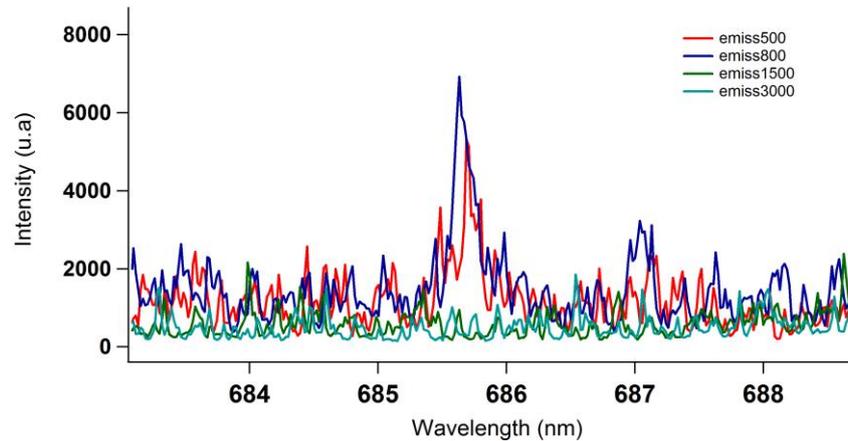


Figure 2.11 : Evolution temporelle de la raie de fluor neutre (F I) à 685,7 nm dans un plasma de CaF_2 ablaté sous air à pression atmosphérique pour différents paramètres délai-porte : 500 ns – 50 ns, 800 ns – 200 ns, 1,5 μs – 500 ns et 3 μs – 500 ns. Gain de l'iCCD : 210.

Ayant auparavant décrit la méthode CF-LIBS dans les grandes largeurs, nous nous bornerons simplement à fournir les résultats des analyses quantitatives que l'on peut effectuer sur l'échantillon de CaF_2 . Le rayonnement du plasma étant fortement impacté par le Bremsstrahlung dans la série de données obtenues pour le couple 100 ns – 50 ns, nous avons choisi de n'analyser que les données liées aux expériences dont les délais de détection sont de 150 ns et 200 ns.

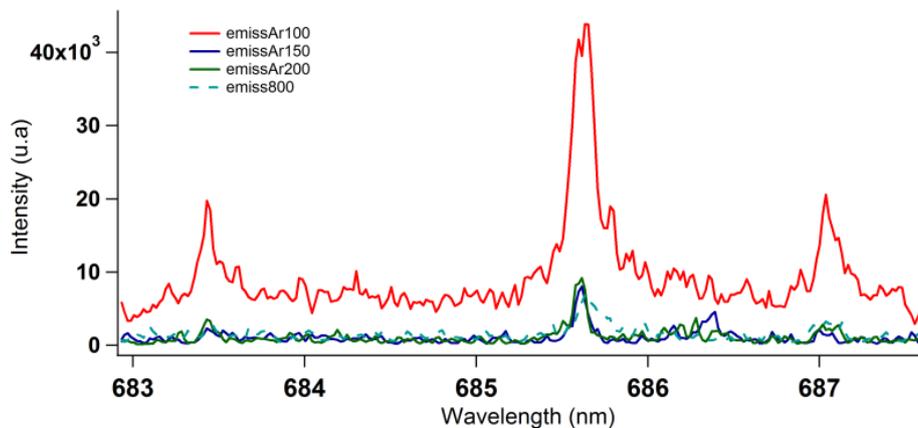


Figure 2.12 : Evolution temporelle de la raie de fluor neutre (F I) à 685,7 nm dans un plasma de CaF_2 ablaté sous 5 millibars d'argon. Les paramètres d'acquisition délai – porte des spectres sont les suivants 100 ns – 50 ns, 150 ns – 50 ns, et 200 ns – 50 ns. On a représenté pour comparaison en pointillés bleu clair la même zone du spectre ainsi qu'elle est obtenue dans de l'air à pression atmosphérique pour des paramètres de détection de 800 ns – 200 ns. Gain de l'iCCD : 210.

On trouvera en Figure 2.14 un exemple de graphique de Saha-Boltzmann obtenu de façon analogue à la procédure décrite pour la Halite, pour un délai de 200 ns et un temps de porte de 50 ns. On découvre avec désappointement qu'au contraire de ce dernier échantillon pour lequel une seule valeur de température d'excitation pouvait décrire avec un très bon accord les groupements de transitions utilisées, le graphique 2.14 généré pour CaF₂ semble indiquer la présence de trois températures d'excitation d'environ 24700, 9800 et 32700 K, associables respectivement aux groupes de niveaux d'argon I et II, de calcium I et II, et de fluor I et II.

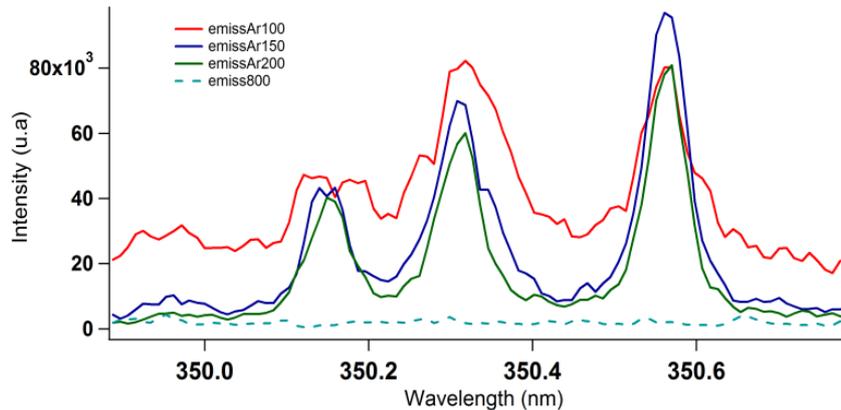


Figure 2.13 : Figure analogue à la Figure 2.12, mais pour l'évolution temporelle du triplet de raies de F II à 350,15 – 350,31 et 350,56 nm dans un plasma de CaF₂ ablaté sous 5 millibars d'argon. Gain de l'iCCD : 210.

Nous pouvons avancer plusieurs remarques pour tenter d'expliquer cette mauvaise performance des graphiques de Saha-Boltzmann, et en péralable à cela commencer par réitérer les avertissements précédemment formulés à l'encontre des traitements idoines pour le cas de la Halite. Même si ce traitement semble pour l'heure le mieux à même pour assurer la détection d'éléments comme le chlore ou le fluor, l'ablation sous atmosphère raréfiée de l'échantillon de fluorine n'en constitue pas moins une situation connue pour être malheureusement plus défavorable à l'établissement d'une situation d'ETL qu'une ablation à plus forte pression.

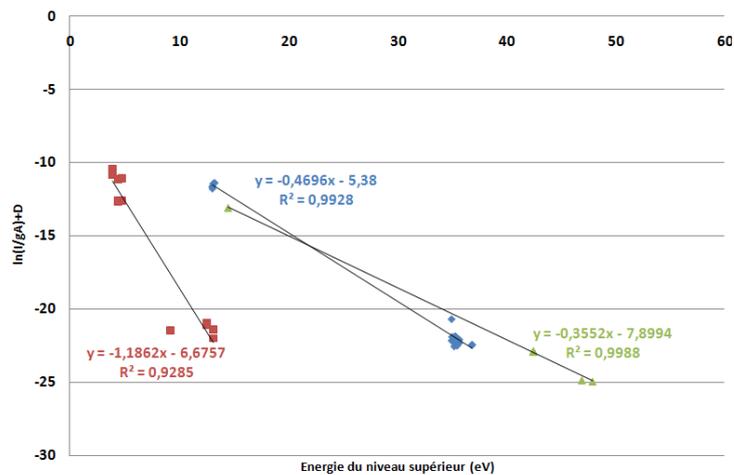


Figure 2.14 : Graphique de Saha-Boltzmann obtenu dans le cas d'un échantillon de CaF₂ ablaté dans 5 mbar d'argon à 200 ns et 50 ns de temps de porte. On représente en bleu les groupes de points représentatifs de raies d'argon neutre et une fois ionisé, en rouge les raies issues du calcium neutre et une fois ionisé, et en vert les raies d'émission du fluor neutre et une fois ionisé.

L'intégration spatiale du rayonnement d'un milieu inhomogène pourrait constituer un premier indice pour expliquer pourquoi le traitement des données d'émission fait apparaître des températures d'excitation différentes pour les différents constituants de la matrice. Si l'on prend par exemple le cas d'études portant sur la répartition au sein du panache des éléments constitutifs d'une matrice métallique comme un alliage nickel-fer-aluminium [23], il apparaît clairement que les distributions spatiales de ces éléments sont légèrement différentes entre elles, même si celles-ci se recoupent sur de larges portions du milieu. Ces légères différences mesurées sont avant tout interprétées comme provenant des larges erreurs sur les mesures des densités relatives des éléments (> 50 % dans le cas du fer par exemple). Cependant les auteurs semblent également souligner, à la suite d'autres études sur le sujet [24], que la présence d'éléments possédant des propriétés physico-chimiques de transition de phase très différentes⁶ peut induire des phénomènes d'ablation préférentielle pour certains éléments au détriment d'autres composés présents dans la matrice, induisant ainsi des répartitions spatiales dans la plume différentes.

La température relevée dans les graphes de Saha-Boltzmann étant une moyenne sur les températures d'excitation relevées dans les zones où la concentration élémentaire d'un composé est suffisante pour induire une émission significative, il n'est dès lors pas difficile de concevoir que deux éléments possédant des zones de répartition potentiellement assez différentes au sein du milieu, puissent exhiber des températures apparentes différentes.

On notera en revanche que les températures d'excitation de l'argon trouvées dans les cas de l'ablation de NaCl ou de CaF₂ sont sensiblement du même ordre de grandeur – 25800 K pour la Halite contre 24 700 K pour CaF₂, ce qui pourrait être intéressant pour obtenir des conditions d'excitation assez stables quelle que soit la matrice considéré, même si à la vue de ces résultats, une faible influence de la matrice analysée dans le comportement de l'argon ne semble pas à exclure.

Cependant, l'expérience que l'on peut tirer de la littérature existant sur le sujet incite à penser que cet effet ne peut en réalité expliquer que des écarts eux-mêmes inférieurs aux différentes températures existant au sein du panache. Ici, ce phénomène ne pourrait être uniquement invoqué pour expliquer la différence existant entre la température de calcium et celle du fluor. Il s'agit donc de tenter de dégager d'autres pistes pouvant expliquer cet écart.

En particulier, une connaissance des sources lasers excimères peut ainsi nous conduire à remarquer que la présence simultanée d'argon et de fluor dans un milieu hautement excité peut conduire à produire des inversions de populations suffisamment significatives pour produire un rayonnement laser [25]. On sait notamment que les populations d'atomes de fluor et d'argon forment un exciplexe ArF*, stable uniquement sous une forme excitée, lequel finissant par se scinder après avoir émis un rayonnement de dé-excitation à 193,3 nm. Ce rayonnement n'étant pas accessible facilement à l'expérimentateur car nécessitant pour être détecté d'employer un appareillage spectroscopique sous vide, il ne nous a malheureusement pas été possible de l'étudier dans l'immédiat.

En outre, une étude attentive de la dynamique des signaux moléculaires du complexe CaF permet de constater (comme montré en Figure 2.15) que ces derniers sont présents dès les tous premiers

⁶ Ce qui est le cas du fluor et du calcium qui possèdent à pression atmosphérique des températures de fonte respectives de 53 K et de 1125 K, et des températures d'ébullition de 97 K et 1757 K !

instants du plasma quand celui-ci est encore extrêmement chaud. Au-delà de cette présence qui révèle l'intensité des processus de recombinaison au sein du panache (les signatures moléculaires de CaF étant presque inexistantes aux instant initiaux de formation du plasma), il peut être utile de nous interroger sur l'importance des différentes réactions chimiques pouvant exister dans ce type de plasma et sur l'influence que ces dernières peuvent avoir sur la physico-chimie du milieu, et celle de son rayonnement.

Le lecteur intéressé par faire la lumière sur cette thématique pourra consulter en référence certaines publications de Emmanuel Marode [26] ou d'Annemie Bogaerts [27], mettant notamment en lumière que les processus inter-atomiques dans les plasmas denses et froids (comme l'ionisation de Penning, mettant en jeu deux atomes d'argon excités [27]) peuvent être caractérisés par des sections efficaces les faisant compter de manière significative à la physique du milieu, au même titre que d'autres processus collisionnels ou radiatifs qui feront l'objet du chapitre 3.

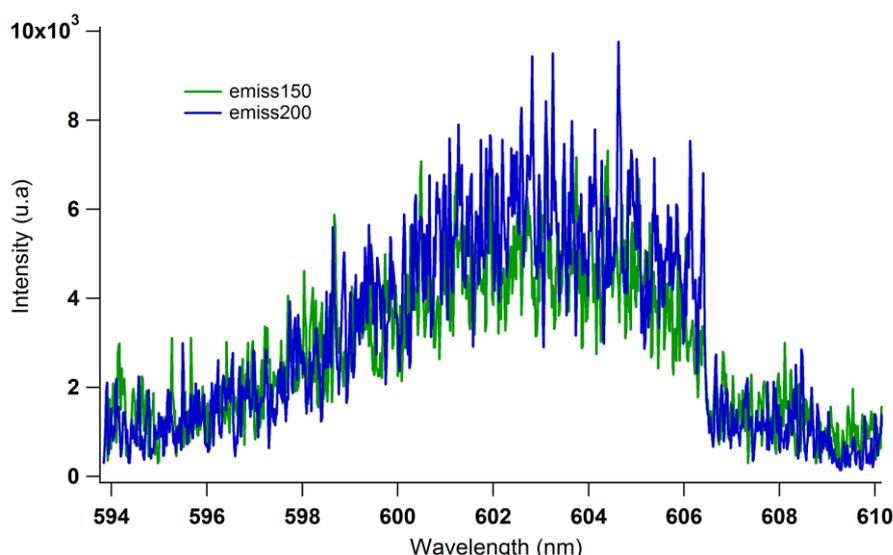


Figure 2.15 : Spectre moléculaire de la bande $A^2II \rightarrow X^2\Sigma^+$ de CaF [21] émise par un plasma de CaF_2 généré sous 5 millibars d'argon. Les températures d'excitation du milieu telle que donnée par l'argon à ces instants (150 ns et 200 ns après l'ablation) sont de 25300 K et 24700 K respectivement.

En conclusion de cette section, nous avons montré que certains plasmas pouvaient faire montre de nombreuses réactions chimiques en leur sein, lesquelles manifestent leur empreinte via l'émergence de bande moléculaires reconnaissables. A l'heure actuelle, l'émergence de ces signatures semble constituer la piste la plus sérieuse pour expliquer l'échec de la procédure CF-LIBS, due à différences températures d'excitation prenant place au sein du plasma.

II) Application de la CF-LIBS à des matrices complexes

Même si les échantillons de compositions « simples » n'ont pas permis d'aboutir à des résultats satisfaisants, ils ont néanmoins constitué une démonstration concrète de la technique de

LIBS sans calibration et permis de pointer du doigt certaines difficultés d'analyse élémentaire découlant directement de complications inattendues dans la détection de certains composés chimiques.

Connaissant ces limitations, il reste intéressant de se pencher sur des matrices dont les compositions s'approchent plus de celles exhibées par des matrices de type sol pollué. On sait par avance, eu égard aux points soulevés dans la première partie de ce chapitre, qu'il nous sera difficile d'analyser tous les éléments de ces matrices, mais rien n'empêche d'analyser ces dernières de façon partielle en raisonnant sur des rapports de concentrations élémentaires.

Cette partie de chapitre traitera de deux composés multi-élémentaires : l'un est un spéléothème (dépôt calcaire formé au sein de grottes et renfermant à mesure de sa croissance de nombreuses impuretés métalliques), l'autre un sol pollué comportant en son sein plus d'une douzaine de composés différents. Ce dernier exemple particulièrement illustrera de façon appréciable ce que pourraient être à l'heure actuelle les performances d'un algorithme de type CF-LIBS sur un sol pollué.

Cette partie se terminera par un exemple d'analyse CF-LIBS affinée, récemment mise en œuvre dans l'analyse d'alliages métalliques par Aguilera et al. [28], qui nous permettra de façon détaillée de désigner les points sur lesquels des marges de manœuvre autorisent encore à améliorer la performance de l'outil. Hormis dans cette section particulière pour laquelle des nouveaux concepts seront présentés, soulignons encore une fois que nous ne détaillerons pas outre mesure les étapes d'un calcul que nous avons déjà présenté dans le préambule de ce chapitre.

a) Analyse d'un échantillon de spéléothème

Un spéléothème est une structure calcaire se formant par lente accumulation au sein de cavités naturelles tels que des grottes ou des gouffres et dont l'intérêt géologique se situe principalement au niveau des inclusions métalliques se fichant au sein de la matrice de calcium, et dont la nature témoigne des conditions physico-chimiques ayant eu lieu au sein du milieu naturel contemporain à la période de dépôt. Ces structures concentriques sont donc capables de révéler de par leur composition les différentes phases du climat ayant pu préexister durant toute la période de leur formation [29].

Ces structures ayant été beaucoup étudiées par l'équipe de Jin Yu au laboratoire LASIM de Lyon [30], nous avons récemment manifesté notre intérêt pour mettre en place des analyses comparées entre les laboratoires impliqués dans des études de spectroscopie LIBS sans calibration, de façon à comparer les résultats obtenus entre les équipes de recherche et par une approche graduelle d'unification de nos critères expérimentaux, tenter de constituer un ensemble de recommandations permettant de mener avec le plus de justesse possible des études de LIBS sans étalonnage.

Le spectre indiqué en Figure 2.16 et indiqué dans le rapport de stage de Qian Li Ma [31] correspond à la génération d'un plasma par la focalisation d'un laser Nd : YAG quadruplé à 266 nm (FWHM : 5 ns) à la surface d'un échantillon par le biais d'une lentille de 5 cm de focale.

Chaque impulsion d'énergie d'environ 20 mJ créait un plasma, dont le rayonnement était collecté par une fibre optique reliée à un spectromètre Echelle muni d'une iCCD. Le temps de porte permettant la

collection du signal était fixé à 2 μs , et l'intégration s'échelonnait entre 1 μs après la création du panache et 3 μs .

Parmi les éléments autres que le calcium (majoritaire dans la matrice et fournissant pas moins de 19 raies neutres et 2 raies ionisées, il a été retrouvé au sein du spectre fourni par le LASIM : du fer (raies à 569,15 nm et 631,53 nm), du strontium (via les raies de Sr II à 407,77 et 421,55 nm, et la raie de Sr I à 460,73 nm), du potassium (par l'intermédiaire du doublet à 766,49 et 766,9 nm), de l'aluminium (seule une raie de Al I à 309,27 nm nous a semblée suffisamment peu auto-absorbée pour être utilisable dans un graphique de Boltzmann), du silicium (Si I à 251,61 nm et à 288,16 nm), ainsi que du magnésium (raies de Mg I à 383,23 nm – 516,73 nm et 517,27 nm) et du carbone via son unique raie présente dans tout le domaine 200 – 900 nm : celle à 247,86 nm).

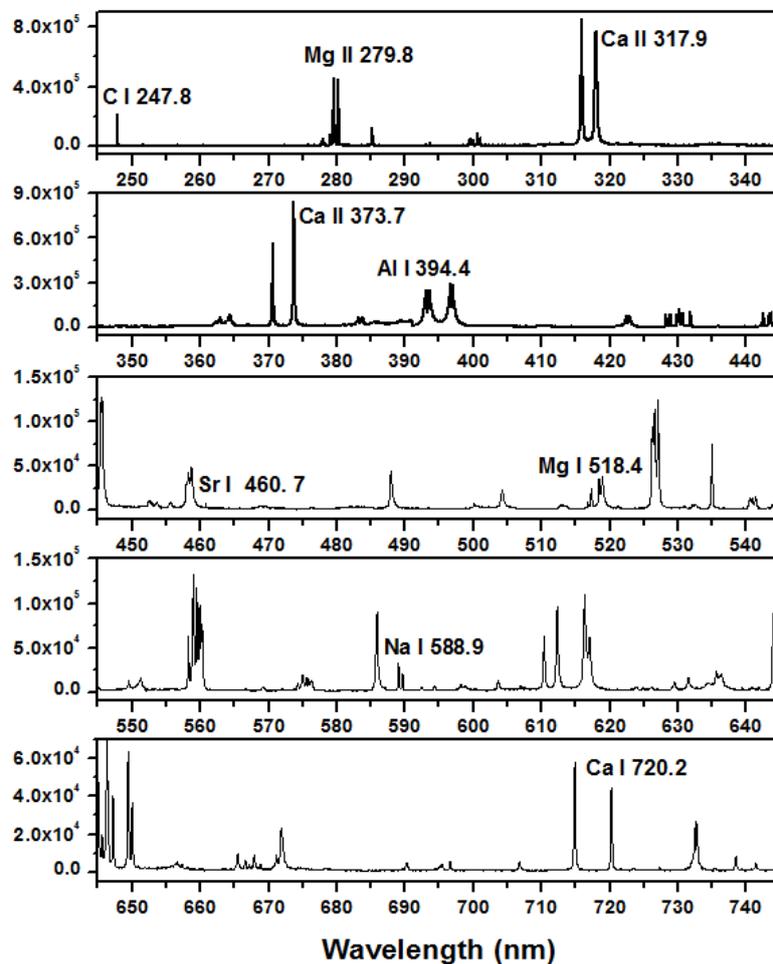


Figure 2.16 : Portion de spectre de spéléothème enregistré dans les conditions évoquées dans le texte. Figure tirée de la référence [30].

On peut noter encore la présence du triplet de l'oxygène neutre autour de 777 nm mais dont aucune raie n'est séparable spectralement en raison de l'importance de l'élargissement des raies spectrales par effet Stark. Il était néanmoins possible d'extraire de cette portion de spectre non résolue, les contributions des trois raies d'O I à 777,19 nm – 777,41 nm et 777,54 nm. Nous les avons donc intégrées dans le graphique de Boltzmann indiqué en Figure 2.17 ci-dessous, et détaillant toutes les raies citées dans le paragraphe précédent.

Quelques mots tout d'abord sur la valeur de la température d'excitation déduite de l'analyse du rayonnement de ce milieu. Si nous comparons notre valeur (d'environ 10200 K) avec celle trouvée dans l'analyse du même spectre par le LASIM (de 9300 K), on remarque que celles-ci sont globalement en bon accord mais que l'écart relatif existant entre ces deux séries (de 900 K) est supérieur à l'incertitude (< 5 %) pesant sur leurs mesures respectives. Cet écart tient dans le choix d'un plus grand nombre de raies dans l'évaluation de ce paramètre en ce qui nous concerne (19 raies neutres et 2 raies ioniques du calcium dans notre cas, contre 4 raies neutres et 2 raies ioniques pour l'évaluation du LASIM).

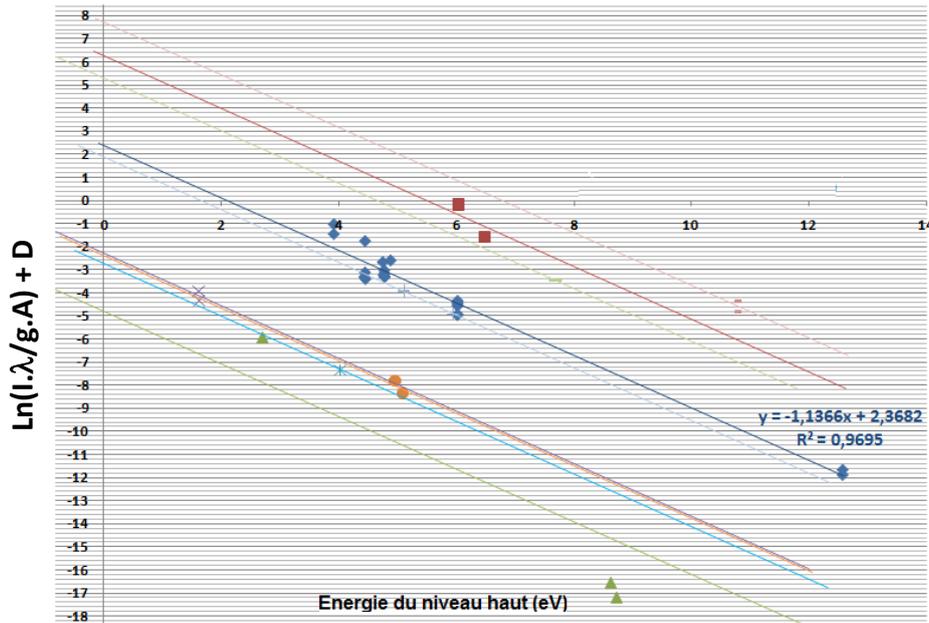


Figure 2.17 : Graphique de Saha-Boltzmann dépeignant toutes les transitions élémentaires utilisées dans l'analyse quantitative. On indique sur ce graphique les transitions de calcium (losanges bleus), fer (carrés rouges), strontium (triangles verts), potassium (croix violettes), aluminium (étoiles bleus roi), silicium (disques orange), magnésium (+ bleus pâles), oxygène (- rose saumon) et enfin carbone (- gris).

Même si en principe la sélection d'un plus grand nombre de transitions assure une grande précision, on s'aperçoit si l'on superpose des graphes de Saha-Boltzmann utilisant toutes les raies considérées comme éligibles par nous, au même graphique obtenu dans le cas des 6 transitions choisies par le LASIM, qu'un certain nombre de transitions sont susceptibles d'être frappées par le phénomène d'auto-absorption impliquant une diminution de l'intensité d'un certain nombre de raies retenues dans les graphes de Boltzmann se basant sur notre évaluation. Cette distinction apparaît clairement dans la Figure 2.18 présentée page suivante.

Notre sélection des raies atomiques du calcium se base sur une évaluation des paramètres atomiques associés aux raies d'émission d'un élément de manière à limiter autant que possible le phénomène d'auto-absorption. A ce titre, la position en énergie du niveau inférieur de la transition par rapport au niveau fondamental de l'élément inspecté tient elle un rôle tout particulier. Sachant que plus un niveau inférieur est proche de l'énergie du fondamental plus la probabilité qu'un photon émis par une transition de ce type soit réabsorbé à un autre endroit du plasma par un autre atome

situé dans ce même état quantique sera grande, nous avons décidé de ne retenir que raies du calcium qui :

- Etaient suffisamment émissives pour pouvoir émettre un rayonnement significatif susceptible d'émerger du fond continu ($g_k \cdot A_{ki} > 10^7 \text{ s}^{-1}$).
- Comportait un niveau bas de transition écarté du niveau fondamental de l'atome/ion par une quantité d'énergie supérieure à $k_B \cdot T$ soit ici environ 0,88 eV, de façon à ne concerner que des niveaux suffisamment peu peuplés par rapport aux niveaux inférieurs de la structure concernée pour souffrir au minimum d'une éventuelle réabsorption.

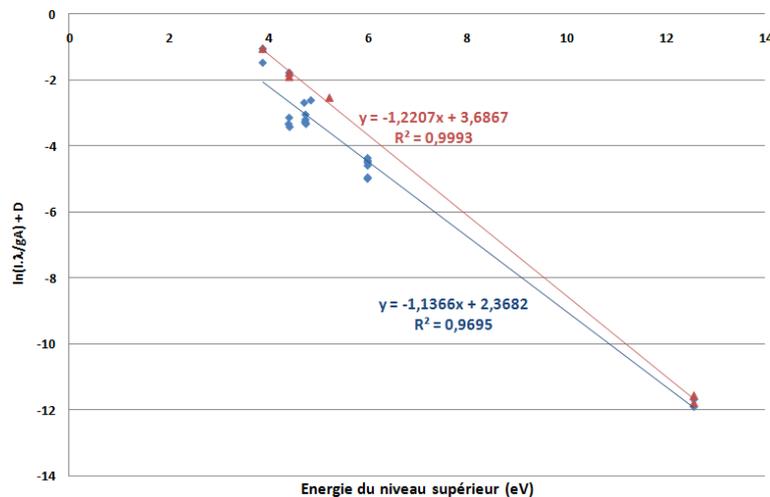


Figure 2.18 : Différence de tendance notée entre le groupe de transitions retenues au CPMOH (en bleu) et au LASIM (en rouge).

Si l'on approxime la population des niveaux par une loi typique de l'ETL comme celle de Maxwell-Boltzmann, cela revient à ne retenir que des niveaux presque trois fois moins peuplés au minimum que le niveau fondamental (car $\exp(-\Delta E/k_B \cdot T) = \exp(-1) \approx 0,37$ pour $\Delta E = k_B \cdot T$ – ΔE est la différence d'énergie entre le niveau bas et le niveau fondamental (eV), k_B est la constante de Boltzmann en $\text{eV} \cdot \text{K}^{-1}$, T la température d'excitation du plasma en K).

Ce ratio en populations ayant de plus tendance à devenir de plus en plus favorable aux niveaux peu excités à mesure que l'on s'éloigne du centre du panache, en vertu de la baisse en température (et donc de la valeur de $k_B \cdot T$, ce qui augmente le rapport $\Delta E/k_B \cdot T$ et donc abaisse encore le ratio des densités) du milieu, ce critère nous semblait intéressant à formuler.

On peut s'apercevoir malgré cela que s'il existe au moins trois transitions supplémentaires a priori exemptées de réabsorption (aux incertitudes pesant sur les valeurs de leurs coefficients de transition près), presque la moitié des raies utilisées dans notre analyse semble encore souffrir de ce phénomène. Le raisonnement précédemment tenu ne prenant pas en compte les niveaux métastables peu excités qu'on rencontre parfois dans certaines structures (comme par exemple le niveau $3P^o$ à 1,87 eV au dessus du fondamental dans Ca I), il faudrait parfois retenir non pas l'écart en énergie existant entre un niveau et le niveau fondamental, mais l'écart énergétique existant par

rapport à ces niveaux métastable peu excités, et parfois placés juste après le fondamental dans l'ordonnement énergétique des niveaux.

Dans cet exemple, le niveau métastable de Ca I étant placé à 1,87 eV, seuls les transitions possédant des niveaux « bas » placés à plus de 2,7 eV au dessus du fondamental pourraient être retenues. Si ce critère s'avère trop strict pour collecter des transitions avec des rapports signal sur bruit significatifs, on peut prendre comme limite des écarts en énergie correspondant à des fractions proches de 1 en unités de $k_B \cdot T$ (0,7-0,8 $k_B \cdot T$ par exemple).

Cette précision étant posée, nous nous proposons par la suite de commenter les résultats quantitatifs listés dans le Tableau 2.4, et tirés de l'analyse utilisant la température déduite de la droite ajustant le groupe de transitions en rouge dans la Figure 2.18.

Tableau 2-4 : Concentrations atomiques calculées au sein du plasma généré sur un spéléothème à l'aide de la méthode CF-LIBS.

| | % atomique |
|------------------|-------------------------|
| oxygène | 0,11841138 |
| carbone | 0,0110334 |
| fer | 0,847137169 |
| magnésium | 0,000299768 |
| calcium | 0,020549166 |
| silicium | $3,62309 \cdot 10^{-5}$ |
| aluminium | 0,000152327 |
| potassium | 0,002352687 |
| strontium | $2,7871510^{-5}$ |

Plusieurs inexactitudes semblent frapper le relevé des concentrations atomiques listées dans le Tableau 2.4.

La plus évidente d'entre elles est l'écrasante prédominance du fer qui représente presque 85 % des atomes émissifs du milieu, si on en croit le résultat de l'analyse menée en LIBS sans étalonnage. Comme on sait pertinemment que le spéléothème est en réalité composé de façon très majoritaire par du carbonate de calcium (CaCO_3) [31], il en résulte donc une erreur que nous nous devons d'expliquer.

Cette erreur résulte en réalité d'une probable mauvaise attribution des raies à 569,15 nm et 631,53 nm. Un examen attentif des bases de données comme celle du NIST [8] nous informe qu'il existe de forts phénomènes de recouvrement de raies, notamment à 631,5 nm entre des raies du nickel et celles du fer neutre, compliquant singulièrement l'analyse et l'attribution avec sûreté de cette transition. La transition à 569,15 nm semble pourtant convenir à l'attribution d'une raie du fer, mais il semble pour le moins paradoxal qu'un échantillon qui contiendrait plus de 85 % de fer ne puisse montrer que **deux** raies de fer neutre et pas certaines raies en principe bien plus intenses comme celles situées à 344,06 – 344,09 nm et 344,38 nm comme on le voit très bien dans la Figure 2.19.

On aboutit finalement au constat qu'il existe probablement une erreur d'attribution de ces raies, lesquelles conduisent par leur association avec les paramètres des raies du fer incriminées à être placées au mauvais endroit dans le plan E, $\ln(I.\lambda/g.A)+D$ et donc en conséquence à prédire une concentration en fer sans rapport avec la réalité.

A la suite du fer, deux autres éléments vont être par la suite retirés de notre analyse pour des raisons totalement différentes de celles précédemment incriminées. Il s'agit de l'oxygène et du carbone, dont les signatures spectrales sont bien visibles autour de respectivement 777 nm et 247 nm. Grâce à un logiciel de traitement de données, il est possible de relever les intensités intégrées (i.e les aires des profils de Voigt) des transitions composant ce triplet. On voit un exemple de ce traitement en Figure 2.20 (page suivante) pour le spectre de spéléothème dont nous discutons ici de l'analyse.

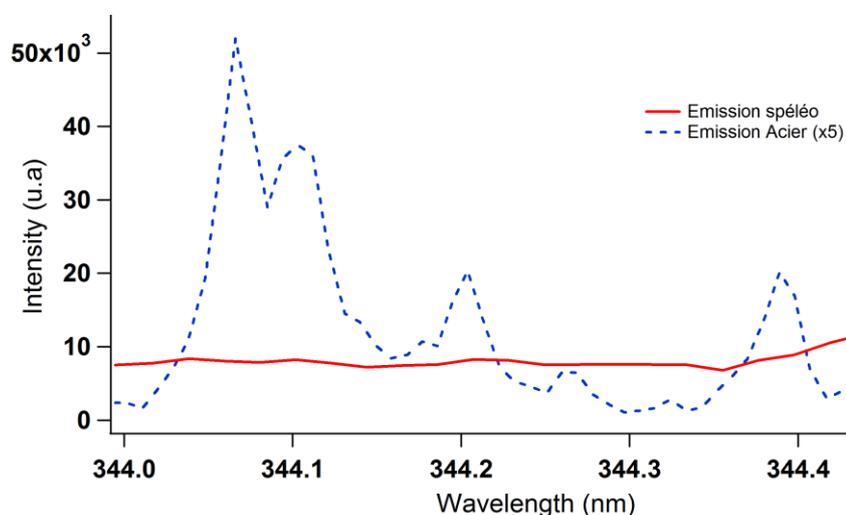


Figure 2.19 : Illustration de l'absence de raies importantes de fer entre 344 et 344,5 nm, mais présentes dans un spectre d'acier représenté en bleu pointillés.

On constate qu'il est bien possible d'extraire avec une bonne précision des aires intégrées correspondant à chacune des raies de ce triplet. Cependant, l'accolement de ces intensités avec les paramètres atomiques associés aux raies d'émission de O I concernées par le traitement dans un graphique Boltzmann, conduit à probablement surestimer la concentration en oxygène du composé avec là encore un résultat de l'ordre de 85 % en concentration atomique d'oxygène parmi la matrice composée des éléments (Ca – O – C – Mg – Si – Al – K et Sr).

Des contremesures de concentration à l'aide d'une méthode de référence comme l'ICP (par ablation laser par exemple [32]) n'ont pas pu à l'heure actuelle être réalisées, aussi dans l'absolu nous n'avons comme informations analytiques que celles fournies par le biais de la LIBS sans étalonnage. Cependant, il serait fort étonnant de constater qu'un carbonate de calcium puisse exhiber une teneur en oxygène très supérieure à 60 %, chiffre qu'on pourrait attendre par le truchement de la formule de référence d'un carbonate. Notre constat de difficulté d'inclusion dans un traitement sans étalonnage d'un élément comme l'oxygène (qui est également valable ici par exemple pour le carbone), rejoint les nombreux constats émis par Jörg Hermann et ses collaborateurs qui notent qu'il est très difficile à l'heure actuelle de prendre en compte la contribution d'éléments chimiques

comme les éléments faisant partie de molécules organiques (C, H, O, N). Plusieurs explications sont à l'heure actuelle avancées, mais toutes peuvent concourir à dégrader les performances d'une analyse LIBS sans étalonnage.

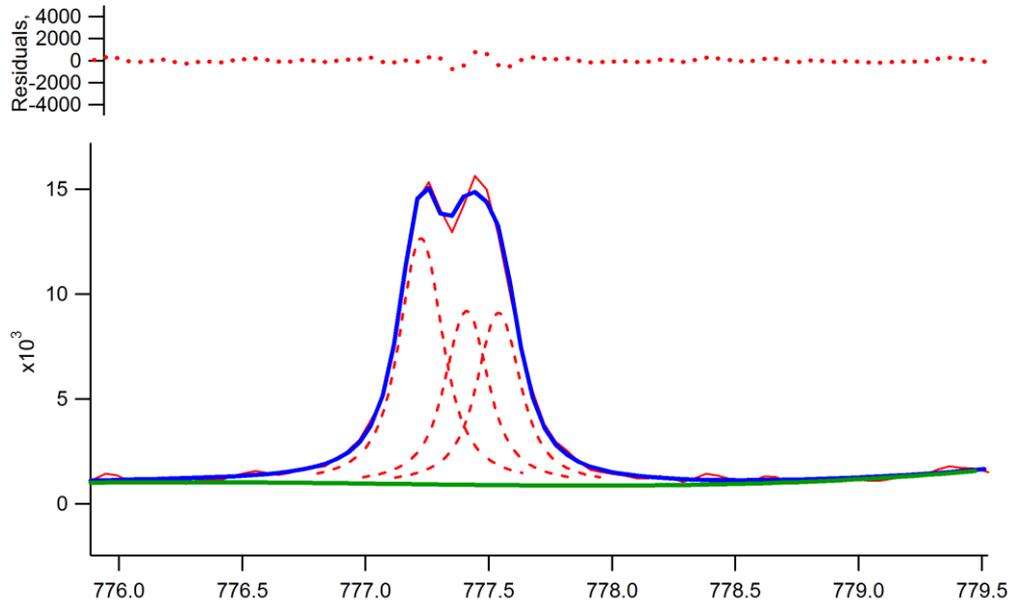


Figure 2.20 : Exemple de traitement du triplet à 777 nm de l'oxygène neutre dans un logiciel commercial (Igor Pro, version 6.04). On représente sur cette image le spectre réel en rouge, les trois profils de Voigt superposés en tirets rouges, l'ajustement spectral résultant en bleu, et le résidu existant entre cet ajustement et le spectre réel en points rouges en haut de l'image. En vert on notera la ligne de base.

La première raison qui peut être invoquée a déjà été abordée précédemment, il s'agit de la non stœchiométrie de l'ablation. On a notamment déjà cité certaines publications ([23], [24]) montrant que l'ablation laser de matrices mêlant des éléments dont les propriétés thermodynamiques sont très différentes, pouvait amener à produire une ionisation préférentielle d'un élément par rapport à un autre et donc exacerber par ce biais la teneur du plasma produit en élément favorisé par l'ablation. Les problèmes de transitions de phases, donc de températures et chaleurs latentes de fonte puis d'évaporation des matériaux, étant fréquemment cités comme des paramètres d'importance dans la bonne conduite d'une ablation aussi bien en régime nanoseconde [34], qu'en régime femtoseconde [35], il peut y avoir effectivement des raisons de s'interroger sur la stœchiométrie de l'ablation d'une matrice comportant de l'oxygène ($\Delta H_{\text{vap.}} \approx 3,41 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à sa température d'ébullition de 90,2 K à 1 atm. [36]) et du calcium ($\Delta H_{\text{vap.}} \approx 153,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à sa température d'ébullition de 1757 K à 1 atm. [36]). Si cette comparaison simple permet de mettre en exergue les disproportions pouvant exister, rappelons néanmoins qu'il vaudrait mieux raisonner tout au long du processus d'ablation, au moins jusqu'à un temps comparable à celui de la dissociation des molécules, sur la différence existant entre ces mêmes grandeurs mais pour les molécules (ex : CaCO_3 , SiO_2 , etc.) présentes dans la matrice. De nombreux exemples montrent en effet que les liaisons chimiques sont capables de substantiellement modifier les propriétés thermodynamiques de composés de corps simples (ex : CaCO_3 qui possède à environ 1100 K une $\Delta H_{\text{vap.}} \approx 1200 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [36], à comparer aux inclusions de Silice, SiO_2 auxquelles on associe plutôt une $\Delta H_{\text{vap.}} \approx 90 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [37] aux alentours de 2800-3000 K).

La non-stœchiométrie de l'ablation diminuant fortement pour des irradiances supérieures à plusieurs 10^9 W.cm^{-2} [24], d'autres raisons telles que l'écart à l'état d'ETL des atomes d'éléments chimiques organiques comme C ou O ont été invoqués. La publication récente de Cristoforetti et al. [38] permet d'évaluer au sens du critère de MacWhirter, la densité électronique critique nécessaire pour établir une situation favorable à l'ETL au sein du plasma. Si on retient une température de l'ordre de 10 000 K caractéristique du plasma, on trouve une densité critique $n_{e,crit.}$ de $1,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (pour O I, O II réclamant une densité 5 à 6 fois plus grande pour satisfaire le critère) très légèrement inférieure à la densité rencontrée dans le plasma de $1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et mesurée via l'élargissement Stark de la raie de Ca I à 612,2 nm [30]. Nous nous situons donc à la limite d'un cas d'ETL au sens du critère de Mac Whirter, ce qui peut justifier des interrogations concernant l'état thermodynamique de composés comme l'oxygène.

Sur la base de ces considérations, nous avons donc exclu du calcul des rapports de concentrations l'oxygène et le carbone. On trouve dans le Tableau 2.5 ces rapports calculés avec comme référence la concentration nominale de calcium trouvée dans la matrice (Ca – Mg – Si – Al – K – Sr), que nous comparons avec les quelques valeurs extraites de la littérature (mesures effectuées par ICP-MS) citées par la référence [31] ainsi qu'avec les valeurs trouvées au LASIM.

On constate un accord satisfaisant, eu égard aux performances actuelles des algorithmes CF-LIBS, avec un écart inférieur à 20 % dans la prédiction d'un élément de concentration atomique de l'ordre du pourcent (selon nos calculs) comme le magnésium et une erreur de justesse de l'ordre de 90 % pour un élément comme le strontium dont la concentration n'excède jamais 1200 ppm.

Tableau 2-5 : Comparaison finale entre les résultats tirés de l'étude du LASIM, du CPMOH, et de ceux présents dans la littérature dévolue à ce sujet [31].

| | $C_{estimée}(\%)$ LASIM | $C_{estimée}(\%)$ CPMOH | $C_{litterature}(\%)$ |
|-------|----------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Mg/Ca | 51 | 14,6 | 17 |
| Sr/Ca | 0.13 | 1,36 | 0.74 |
| Si/Ca | 3 | 1,76 | |
| Al/Ca | 2 | 7,41 | |
| K/Ca | 1 | 114,49 | |
| C/Ca | 465 | 537 | |

Ces prédictions, comme celles du LASIM, sont à l'heure actuelle dans la moyenne des prédictions quantitatives tirées d'algorithmes sans calibration sur des matrices complexes, comme on pourra le constater dans les références [39] ou [40] par exemple.

Les écarts retrouvés dans les mesures inter-laboratoires peuvent s'expliquer, à l'exception de l'écart retrouvé dans la prédiction du potassium, par l'utilisation de note part d'un algorithme à forte composante graphique où l'on fait notamment un fort usage de mesures graphiques d'ordonnées à l'origine comme fait état dans la publication de Ciucci et al [1], tandis que le logiciel LIBSA SOFT utilisé au LASIM [41] utilise plus une équation de LIBS sans étalonnage [42] basée sur un rapport de

concentrations dérivé d'un rapport d'intensités prises entre deux raies d'éléments différents. Cette équation est de la forme suivante pour deux raies I_A et I_B appartenant à deux éléments A et B :

$$\rho_{A/B} = \frac{I_A}{I_B} \frac{1+S_A}{1+S_B} \frac{\lambda_A Z_A^0(T) A_B g_B}{\lambda_B Z_B^0(T) A_A g_A} e^{\left(\frac{E_B - E_A}{kT}\right)} \quad (7)$$

Où on a indiqué S_A et S_B les rapports entre les densités absolues de neutres et d'ions (une fois ionisés) des éléments A et B (calculable par l'intermédiaire de l'équation de Saha), λ_A et λ_B les longueurs d'ondes (en nm) associées aux transitions incriminées de A et de B, g_{A-A_A} et g_{B-A_B} les dégénérescences des niveaux supérieurs des transitions utilisées par les coefficients d'Einstein associés aux transitions (s^{-1}), $Z_A^0(T)$ et $Z_B^0(T)$ les fonctions de partition associées à ces éléments neutres à la température T (en K) du plasma, E_B et E_A (en eV) les énergies des niveaux supérieurs des transitions, et enfin k_B la constante de Boltzmann en $eV.K^{-1}$.

Le rapport final en concentrations est dans cette optique issu d'une moyenne de plusieurs rapports de raies, tandis que dans notre approche cette moyenne est faite graphiquement par l'intermédiaire des nuages de points utilisés dans les graphiques de Boltzmann, ce qui explique les valeurs différentes auxquels nous aboutissons respectivement. A l'heure actuelle, nous n'avons cependant pas établi clairement ce qui différenciait significativement notre traitement des raies du magnésium de celui élaboré via LIBSA SOFT. Des investigations sont en cours sur ce sujet, afin d'expliquer le désaccord majeur qui existe dans nos prévisions.

b) Analyse d'un échantillon de sol pollué

Les résultats obtenus dans le cas du spéléothème ont permis de montrer que s'il n'était pas possible d'extraire en CF-LIBS les concentrations élémentaires décrivant toute la matrice, il était en revanche possible de prédire des rapports de concentrations sur une partie de celle-ci. Nous avons dès lors choisi d'analyser un sol pollué d'une façon analogue à celle retenue au final, i.e. en supprimant du traitement quantitatif les éléments nettement identifiés comme réfractaires à ce traitement.

L'exemple de sol pollué qui fera ici l'objet de nos discussions (nommé LCT1 dans toute la suite) à été également le fruit d'une évaluation quantitative croisée mise en place entre le CPMOH et le laboratoire LASIM de Lyon. La génération de son spectre s'est faite dans les mêmes conditions qu'indiquées auparavant à l'occasion de la partie dévolue à l'étude du spéléothème : ablation à 266 nm par un laser Nd : YAG quadruplé et focalisé par le biais d'une lentille de 5 cm de focale.

Le spectre obtenu est représenté en Figure 2.18 et présente quelques identifications de zones spectrales dans lesquelles on retrouve les émissions caractéristiques d'éléments neutres ou ionisés faisant partie de la matrice. Outre les signaux des éléments habituellement inclus dans des composés organiques (C, H, O, et N) qui ne feront pas l'objet d'une analyse quantitative, on retrouve de manière exploitable au sein de l'échantillon : Al, Ca, Cu, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Si, Sr, et Ti.

Si notre méthode d'extraction des intensités intégrées des raies d'émission a consisté comme pour tous les cas traités dans ce chapitre à retrancher le continuum observé localement de part et d'autre

de la transition puis à ajuster l'émission locale du plasma (i.e. la raie) par des profils de Voigt⁷, il n'en demeure pas moins que l'appareillage utilisé peut parfois compliquer le traitement de par l'allure de la fonction réponse que celui-ci exhibe. On sait en particulier que les spectromètres échelle présentent des « sauts d'intensité » correspondant au traitement numérique du spectre 2D projeté sur la CCD qui présente des discontinuités dues aux différents ordres de diffraction du réseau utilisé dans ce type d'appareil.

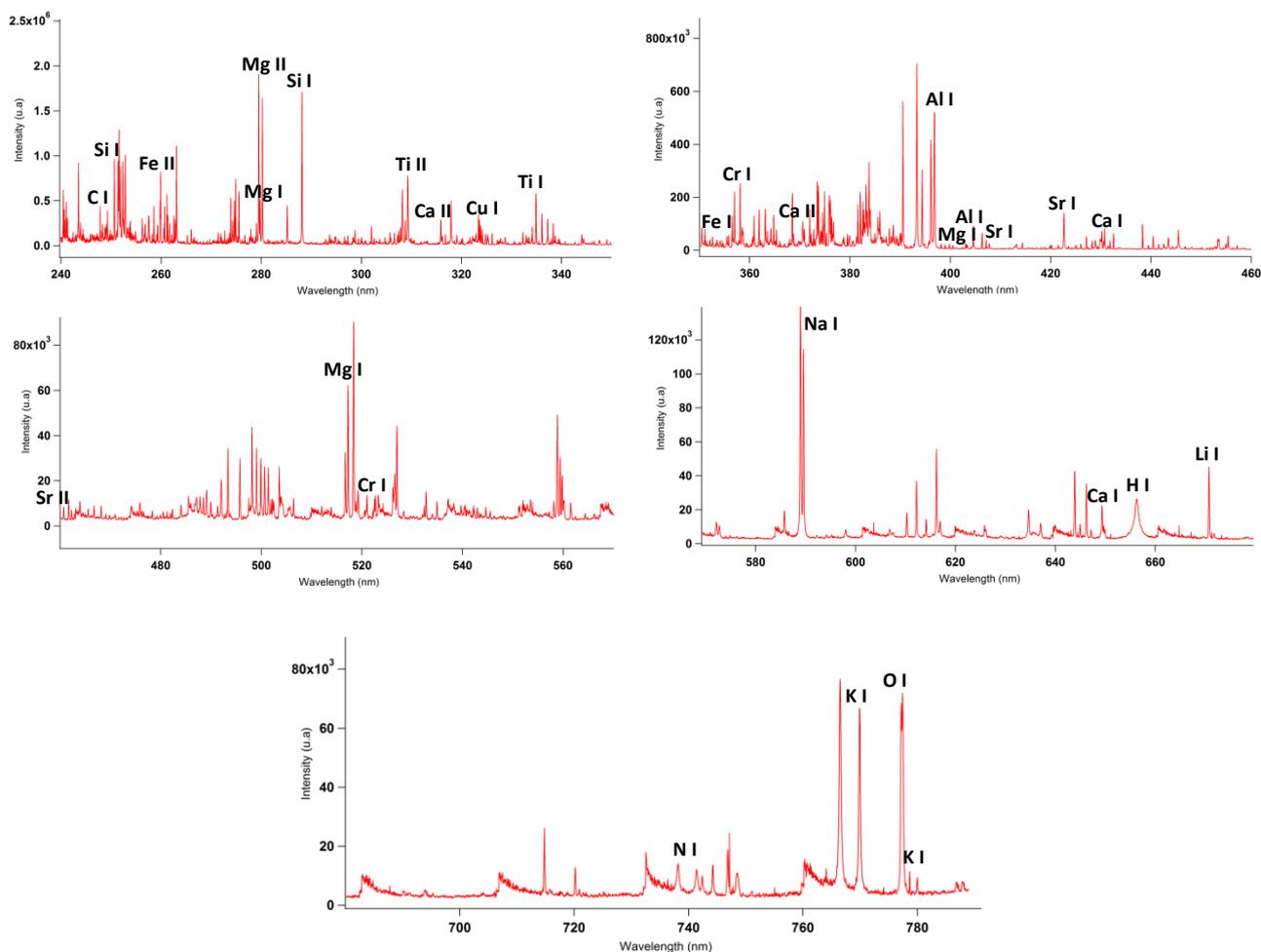


Figure 2.21 : Spectre d'émission du sol pollué LCT1 entre 240 nm et 790 nm, pris à l'aide du spectromètre Mechelle (Andor Technologies). Délai : 800 ns, Temps de pose : 2 μ s. On notera ici les sauts abrupts réguliers dus aux changements dans les ordres de diffraction du spectromètre (exemple à 584 nm – 602 nm – 620 nm – 638 nm – 660 nm – 708 nm – 734 nm – 760 nm).

L'appareillage utilisé ici pour récolter le spectre du plasma (Andor Technologies Mechelle) ne possède pas de correction logicielle de cet effet, ce qui entraîne l'effet que l'on peut très bien constater dans le dernier cadre de la Figure 2.21, à savoir l'apparition de sauts en intensité non physiques et qui peuvent facilement se distinguer de bandes moléculaires par leur répétition à l'identique sur un grand intervalle de longueurs d'ondes (ici par exemple depuis 400 nm jusqu'à 790 nm). Ces discontinuités peuvent devenir gênantes, particulièrement aux grandes longueurs d'ondes pour lesquelles le niveau de signal a tendance à devenir du même ordre que leur amplitude, en

⁷ Le spectre du milieu ayant été au préalable normalisé en intensité pour prendre en compte la fonction réponse du dispositif optique.

raison du plus mauvais rendement quantique dont font preuve la majorité des détecteurs CCD ou ICCD actuels. Le dimensionnement d'un éventuel appareil d'analyse de CF-LIBS devrait donc répondre à ces défis pour pouvoir espérer des performances analytiques accrues dans ce domaine spectral

Nous avons réalisé une analyse de ce spectre sur la base d'un graphique de Boltzmann dont nous livrons la teneur en Figure 2.22. Dans ce graphique, on a représenté pas moins de douze droites parallèles, dont la pente a été fixée d'après l'analyse de la température d'excitation (d'environ 9500 K) du plasma dérivée des raies de titane neutre et une fois ionisé.

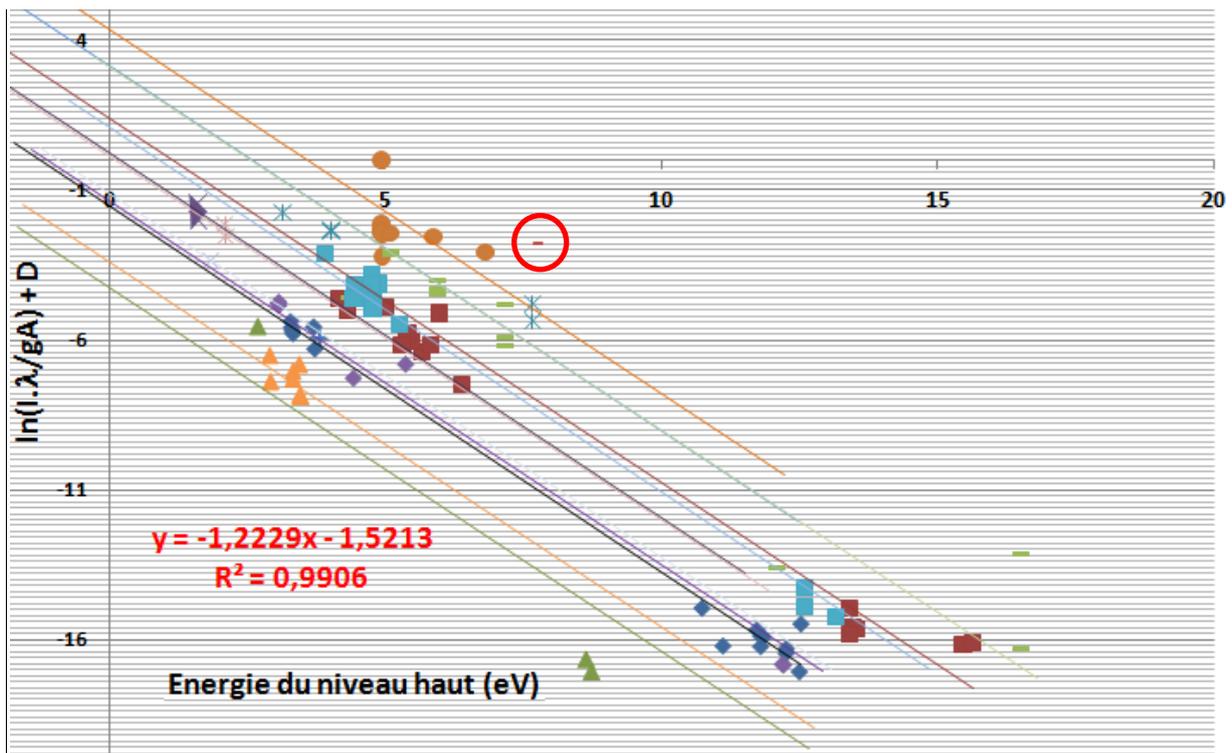


Figure 2.22 : Graphique de Saha-Boltzmann obtenu dans le cadre du traitement de l'émission d'un plasma généré sur un sol pollué.

Ces raies (représentées par des losanges bleus foncés sur le graphique) ont l'avantage particulier d'être extrêmement nombreuses et de posséder des énergies de niveaux haut suffisamment bien réparties pour pouvoir déduire la température d'excitation du milieu de façon précise, comme l'indique la valeur élevée du coefficient R^2 indiquée sur le schéma.

On retrouve du haut de la Figure 2.22 vers le bas, les droites interceptant au mieux les points correspondant aux raies de silicium I (disques orange), celles du magnésium I et II (signes – beiges) dont la droite d'interception coïncide avec celle associée aux transitions d'aluminium I (étoiles bleu clair). Viennent ensuite le fer I et II (carrés bruns), le calcium I et II (carrés pleins bleus clairs), les droites (quasiment confondues) interceptant les transitions du sodium I (étoiles roses) et du potassium I (croix violettes), la contribution du lithium I (croix pâle), du cuivre I (croix droites bleues), les émissions du manganèse I et II (losanges violets), les signatures du titane I et II précédemment

évoquées (losanges bleu foncés), puis enfin les raies du chrome I (triangles orange), et au final les signaux caractéristiques du strontium (triangles vert foncés) qui ferment la marche.

On trouvera également cerclé de rouge dans cette Figure 2.22, l'illustration d'un phénomène que nous avons déjà constaté pour l'oxygène dans la section précédente (Figure 2.17) et qui se répète encore une fois pour le cas du carbone par le biais de la raie à 247,8 nm du carbone I, que l'on voit assez distinctement sur la première partie de la Figure 2.21. Le tracé d'une droite parallèle passant par le point du carbone entouré sur la Figure 2.22 conduisant de façon certaine à la quantification d'une majorité absolue de carbone dans la matrice du sol pollué dont on connaît bien la nature aluminosilicate, nous a conduits à écarter du traitement cette raie. Cette illustration doit nous rappeler que, malheureusement, la discussion entamée lors de l'examen des raies d'émission d'O I, n'est pas uniquement l'apanage de cet élément mais peut être retrouvé pour d'autres éléments de type organique.

Une deuxième remarque intéressante peut voir le jour à l'examen de ce graphique. On note suivant les types de groupes de raies examinés dans cette évaluation des comportements assez hétéroclites quant au bon suivi de la température d'excitation, qui rappelons le, est ici imposée par la droite de régression linéaire ajustant la dispersion des transitions de Ti I et II dans le graphique 2.22 :

- La première classe d'éléments que l'on peut trouver désigne les composés suivant de manière satisfaisante la tendance du titane. On peut lister dans ce groupe certains corps comme le calcium, le fer, le magnésium **neutre**, ou encore le manganèse.
- D'autres éléments comme le silicium ou le strontium, les raies de magnésium **ionisé** et dans une moindre mesure le chrome ne s'alignent pas sur cette tendance et feraient preuve de températures d'excitation tout à fait différentes de celle caractérisant les niveaux de Ti I et II, si l'on utilisait non pas une droite parallèle à la droite du titane et ajustant au mieux leur nuage de points mais une régression aux moindres carrés directement sur ces groupes de transitions.
- Enfin, certains éléments comme l'aluminium, le cuivre, le lithium, le potassium, ou le sodium quant à eux ne permettent pas de déduire une quelconque tendance au sujet d'un quelconque alignement en raison d'un nombre par trop insuffisant de raies permettant de déduire une tendance fiable. Pour ces éléments, il est important de retenir que la seule manière d'obtenir un résultat quantitatif dans ce type de procédé, est de faire passer une droite parallèle à la droite de référence, passant par les points images des contributions spectrales de ces composés.

On pointe ici du doigt une des approximations les plus fortes de la méthode et les conséquences directes que celle-ci exerce : l'ETL postulant l'égalité de toutes les températures au sein du milieu, une analyse quantitative en LIBS sans calibration ne peut, et ne doit, s'appuyer que sur des concentrations dérivées elles-mêmes de déductions graphiques basées sur un faisceau de lignes parallèles. Si le graphique 2.22 permet de mettre en évidence qu'un nombre non négligeable d'éléments semble suivre cet impératif, il en existe d'autres pour lesquels cette obligation ne semble pas être respectée.

Dans le cas des composés du second groupe, on a l'habitude d'invoquer plusieurs sources d'erreurs. Celles-ci peuvent être l'approximation faite sur l'état thermodynamique d'un élément donné, situation qui impliquerait l'existence d'une température, et donc d'une pente, différente pour la droite de régression linéaire associée à cet élément.

Malheureusement à l'heure actuelle, les études évaluant la pertinence ou non de l'ETL en LIBS sans calibration se résument souvent à l'implication du critère de Mac Whirter pour l'élément le plus représentatif de la matrice (quand celle-ci est connue) [28], ou pour l'élément permettant de tracer la régression la plus précise grâce à l'émergence de nombreuses transitions (souvent du fer ou du titane quand la matrice analysée n'est pas complètement connue) [39]. Il a pourtant été mis en évidence, que même par le biais d'un critère aussi imparfait que le critère de Mac Whirter (cf. chapitre 3), il pouvait exister des situations dans lesquelles certains constituants de la matrice pouvaient être simultanément hors d'équilibre thermodynamique, pendant que d'autres composés satisfaisaient pleinement à cette exigence. Si la situation était avérée, il serait alors incorrect d'approximer par une droite parallèle la courbe de régression décrivant le groupe de points caractéristiques de l'élément, avec pour conséquence une complexification importante de la procédure d'évaluation quantitative de la composition du plasma.

Une autre source d'erreur peut être invoquée pour expliquer l'existence de groupements de raies réfractaires à cet alignement : la méconnaissance des paramètres atomiques (notamment les coefficients d'Einstein trouvables dans les bases de données) liés aux transitions composant ces groupements. La base de données de référence en LIBS est la base de données du NIST, de par son exhaustivité et son souci d'évaluation de la qualité des données atomiques listées en son sein [8].

Il est néanmoins particulièrement frappant de constater que l'exemple le plus spectaculaire de déviation au parallélisme de la distribution de points dans le graphique de Boltzmann, le strontium, ne puisse en toute rigueur pas faire l'objet d'un placement dans le plan $E, \ln(I.\lambda/g.A)+D$, en raison du non renseignement des niveaux d'énergie impliqués dans les raies d'émission de Sr I ou Sr II, les coefficients d'Einstein eux-mêmes n'ayant pu faire l'objet d'aucune évaluation critique par le NIST ! On arrive à traiter cependant cet élément par le biais des informations complémentaires fournies par la base de données de Robert L. Kurucz [12], ce que nous ne manquerons pas de commenter dans la section III de ce chapitre).

Quant aux éléments définis par seulement une ou deux raies (i.e un ou deux points dans le diagramme 2.22), on conçoit bien dès lors que la moindre erreur de justesse commise dans le placement des transitions dans le repère de Boltzmann aura un impact extrêmement important dans la valeur de l'ordonnée à l'origine définie par l'intersection entre l'axe des ordonnées et la droite de régression passant par ce point. Ayant vu précédemment que les positions relatives des ordonnées à l'origine définissent fortement la composition matricielle dérivée au final, on imagine très bien dès lors que la concentration de l'élément peu représenté dans le graphique de Saha-Boltzmann verra sa valeur varier substantiellement.

Ce point n'est pas anodin à souligner, car les éléments émettant peu de transitions exploitables à l'heure actuelle sont principalement les éléments présents sous forme de traces. Certains éléments comme le lithium, le plomb, l'arsenic, ou le potassium qui émettent naturellement un nombre faible

de transitions dans les conditions standard d'emploi de la LIBS, peuvent également être concernés par cette condition.

C'est à l'aune de ces commentaires que nous allons nous attacher à commenter les résultats d'analyse quantitative rapportés dans le tableau 2.6 faisant état des concentrations atomiques dérivées par notre analyse et celles étant le fruit de l'étude menée au LASIM suivant une procédure identique à celle décrite plus avant.

Premier enseignement, il existe des éléments sur lesquels un bon accord peut être constaté entre les résultats obtenus au CPMOH et ceux obtenus au LASIM. Comme attendu, on constate que le silicium est l'élément majoritaire du sol et les concentrations obtenues en sortie d'algorithme pour cet élément diffèrent de moins de 10 % entre elles selon nos analyses. Le chrome et le fer sont eux aussi prédits avec un bon recoupement entre nos mesures. Il existe d'autres éléments comme le titane, le magnésium, ou le calcium pour lesquels il existe encore un facteur résiduel entre nos mesures, mais qui globalement sont attendus à des concentrations assez similaires.

Tableau 2-6 : Concentration élémentaire relevée dans le sol pollué LCT1 pour 13 éléments constitutifs différents.

| Elément | C _{estimée} (%) LASIM | C _{estimée} (%) CPMOH |
|---------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Ti | 4,2% | 1,30% |
| Fe | 8,5% | 7,79% |
| Sr | 0,0009% | 0,06% |
| K | 0,06% | 9,38% |
| Al | 1,4% | 21,96% |
| Si | 43,7% | 39,52% |
| Cu | 0,0004% | 0,025% |
| Mg | 1,1% | 2,70% |
| Mn | 0,24% | 8,05% |
| Ca | 2,6% | 6,67% |
| Cr | 0,10% | 0,088% |
| Li | 0,05% | 0,32% |
| Na | 0,09% | 2,15% |

En revanche, il existe des désaccords profonds entre nos conclusions. On remarque particulièrement un écart béant séparant nos prédictions dans la teneur d'un élément comme l'aluminium et celles trouvées au LASIM. D'autres éléments comme le lithium, le potassium, ou le strontium sont affectés par des ratios entre les concentrations dérivées par nos deux analyses allant jusqu'à plus de 100.

Le désaccord s'exprimant pour certains éléments comme le sodium, le lithium, ou surtout le strontium pourrait bien s'expliquer eu égard aux interrogations soulevées sur la performance de l'outil de graphe de Boltzmann il y a quelques paragraphes de cela. Mais il surnage néanmoins des écarts difficiles à expliquer notamment pour ce qui touche aux éléments potassium et aluminium. Ils peuvent être en partie expliqués cependant par les remarques faites précédemment.

On fait état notamment du fait que la technique basée sur un rapport de raies telle que mise en lumière par l'équation (7) de ce chapitre et utilisée au LASIM à été utilisée pour produire des ratios ayant comme raies de référence deux raies de Si I, l'une située à 288,16 nm, l'autre à 390,55 nm. Chaque raie d'aluminium (5 raies investiguées) et du potassium (2 raies prises en compte) a ainsi pu bénéficier d'un rapport concernant l'une ou l'autre de ces raies. Or, si on observe la tendance affichée par les raies de Si I (disques oranges en Figure 2.19), il apparaît nettement que l'ordonnement de ces derniers ne suivent pas la même évolution que celle caractéristique des raies du titane. L'utilisation d'une température dérivée de ce dernier groupe de raies dans la formule (7) peut donc induire une erreur dans l'évaluation du ratio des concentrations.

On remarque également que l'utilisation de seulement 2 raies de Si I, là où nous en avons sélectionné pas moins de 10, est susceptible d'augmenter l'incertitude de la mesure par rapport à une méthode graphique moyennant les incertitudes pesant sur les valeurs des paramètres atomiques des raies comme le graphique de Boltzmann.

Enfin finissons cette analyse en invoquant le rôle crucial joué par l'équation de fermeture (5) dans la justesse de la détermination des concentrations qui explique en grande partie pourquoi nous trouvons des concentrations très différentes pour certains éléments traces. En effet, la normalisation à 1 de la somme des concentrations implique qu'un désaccord important dans la détermination de la concentration d'un élément majeur (> 5 % atomique) se propage naturellement aux autres éléments présents dans le composé. C'est probablement une des points les plus importants qui caractérise la technique de spectroscopie LIBS sans étalonnage : Les phénomènes entraînant l'apparition d'un fort désaccord dans les concentrations d'aluminium et en potassium influencent donc directement la performance globale de la technique.

Des contremesures en ICP-MS n'ayant pas encore pu être réalisées, il ne nous est malheureusement pas possible de conclure de manière définitive à l'heure actuelle sur les points précis pouvant faire l'objet d'une amélioration significative. Nous présentons cependant dans la suite, une amélioration de l'analyse LIBS sans calibration menée sur un acier de référence et qui pourrait préfigurer de futures techniques d'analyse LIBS sans étalonnage caractérisées par la construction d'outils plus élaborées que les graphiques de Boltzmann ou de Saha-Boltzmann.

c) Analyse d'un alliage certifié par un algorithme plus élaboré

L'échantillon de référence intitulé C4 ici étudié est un alliage faisant partie d'une collection de standards fabriqués par le BAM comportant outre du fer (élément majoritaire de la matrice) et du titane non renseignés de façon quantitative, des éléments comme le chrome, le nickel, le manganèse, le cobalt, le carbone, le molybdène, ou le silicium. On trouvera les concentrations de ces éléments dans le tableau 2.7. Parmi ces éléments, seuls Co – Cr – Mn – Ni et Si ont fait l'objet d'une analyse quantitative, excluant le carbone du traitement pour les mêmes raisons qu'invoquées précédemment, et le molybdène de par l'absence totale de raies pouvant être renseignées en niveaux d'énergie et/ou en coefficients d'Einstein dans la base de données du NIST, rendant inadéquate pour cet élément la méthode graphique d'évaluation des groupes de transition dans le plan de Boltzmann.

Le plasma à été généré sur l'échantillon par le biais du montage expérimental utilisé à Marseille lors de nos expériences au laboratoire LP3. Néanmoins, les spectres réalisés avec notre expérience de Bordeaux permettent également d'exploiter convenablement les signatures spectrales des éléments présentement investigués. Dans l'immédiat, nous traitons du spectre collecté par un capteur iCCD durant 300 ns après un délai de 1,5 μ s.

Tableau 2-7 : Compositions massiques (en %) des éléments composant les alliages de référence C1-C10. Cette étude porte plus spécifiquement sur l'échantillon dont la composition est entourée en rouge.

| | Ni | Mn | Cr | C | Si | Mo | Co |
|-----|-------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|
| C1 | 12.55 | 0.74 | 12.35 | 0.092 | 0.46 | -- | -- |
| C2 | 6.124 | 0.686 | 14.727 | 0.0103 | 0.374 | 0.0138 | -- |
| C3 | 12.85 | 0.722 | 11.888 | 0.0345 | 0.463 | 0.0304 | -- |
| C4 | 10.2 | 1.4 | 18.46 | 0.019 | 0.27 | 0.265 | 0.116 |
| C5 | 20.05 | 0.791 | 25.39 | 0.086 | 0.57 | -- | 0.054 |
| C6 | 9.24 | 1.38 | 17.31 | 0.066 | 0.405 | 0.092 | 0.053 |
| C7 | 10.2 | 1.311 | 17.84 | 0.0141 | 0.48 | 2.776 | 0.0184 |
| C8 | 8.9 | 1.7 | 17.96 | 0.143 | 1.41 | -- | 0.018 |
| C9 | 5.66 | 0.89 | 14.14 | 0.05 | 0.21 | 1.59 | 0.22 |
| C10 | 10.72 | 1.745 | 16.811 | 0.0201 | 0.537 | 2.111 | 0.0525 |

Après traitement des raies appartenant aux métaux lourds évoqués dans cette étude, on génère comme à notre habitude un graphique de Boltzmann dans lequel tous les groupes de raies sont ajustés par des droites parallèles à celle générée par le groupe de transitions appartenant au fer neutre et une fois ionisé. Ce graphique est imagé en Figure 2.23. ci-dessous.

On remarque que nous avons remplacé le symbole $D_{\alpha}(T)$ par $B_{\alpha}(T)$. La signification de ce terme est mathématiquement exactement la même, mais permettra d'introduire un second terme $D_{\alpha}(T)$ qui participera à la seconde étape du traitement.

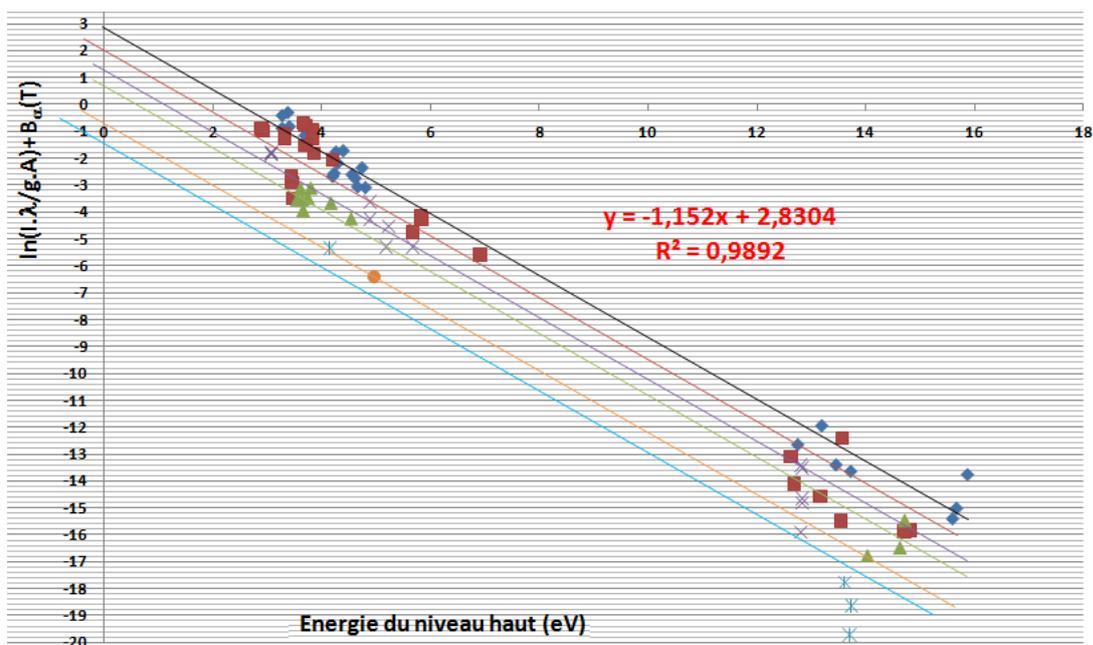


Figure 2.23 : Graphe de Saha-Boltzmann traitant de l'émission d'un plasma d'acier certifié. On attire l'attention du lecteur sur le remplacement du terme D, présent dans les précédents graphes de Boltzmann, par un terme $B_{\alpha}(T)$ (voir texte). Transitions du fer (losanges bleus), du chrome (carrés rouges), du manganèse (croix violettes), du nickel (triangles jaunes), du silicium (le disque orange), et enfin du cobalt (étoiles bleu claires).

Pour l'heure, nous constatons qu'à l'instar du graphe de Saha-Boltzmann montré en Figure 2.22, que certains éléments comme le cobalt ou le manganèse persistent à être caractérisés par des régressions « naturelles » (par opposition à la régression forcée qu'on leur applique afin d'extraire les valeurs des concentrations) dont les pentes sont assez différentes de la pente de -1,15.

En substance, on peut s'apercevoir si l'on décline notre analyse à tous les autres éléments constitutifs de la matrice hormis le fer, que les valeurs des températures d'excitation que l'on peut retrouver pour caractériser chaque tendance s'échelonnent entre 8300 K et 10100 K, soit un écart bien supérieur aux incertitudes pesant a priori sur la mesure de chacune de ces valeurs.

La question qui se pose alors pourrait être : « existe-il un moyen de définir une température moyenne s'imposant de manière globale à tous les éléments de la matrice, sans qu'on puisse ressentir le besoin de définir un corps préférentiel qui servirait d'étalon à tous les autres ? ». Un élément de réponse a été fourni récemment par Aguilera et Aragon [44] sous la forme d'une procédure appelée « graphique de (Saha) Boltzmann multi-élémentaire ».

Dans son utilisation concrète, par exemple sur des alliages cuivre-fer-nickel comme dans [44], celle-ci consiste à enclencher une analyse en LIBS sans étalonnage tout à fait classique, où chaque groupe de transitions est ajusté par une droite dont la pente est fixée par la pente de la raie du fer (comme dans la Figure 2.23). On aboutit alors à des concentrations « primitives » à l'issue d'un calcul identique à celui décrit maintes fois précédemment. Pour le moment, nous ne nous attarderons pas sur leurs valeurs, mais nous allons les utiliser pour continuer la procédure d'analyse.

Pour la suite du calcul, nous allons recalculer intégralement les grandeurs $B_{\alpha}(T)$ de chaque élément (y compris du fer) et donc redessiner un graphique de Saha-Boltzmann après avoir cherché une valeur de T qui prenne en compte non pas seulement un unique élément.

Pour ce faire on trace, un graphique de Saha-Boltzmann multi-élémentaire. En repartant de l'équation **1)** donnée dans ce chapitre :

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{g_j A_{ji}}\right) - \alpha \cdot \ln\left[\left(\frac{m_e k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_e}\right] = -\frac{\Delta E + \alpha E_{ion}}{k_B \cdot T} + \ln\left(\frac{F' \cdot N_0}{Z(T)}\right) \quad \mathbf{8)}$$

Cette équation ne pouvant fournir dans un graphique, a priori, qu'une mesure de la densité totale de l'élément neutre, on est en pratique obligé de passer par l'équation de Saha pour calculer à chaque fois la densité de l'ion une fois ionisé. Cela en sachant que la densité totale de l'élément (N en cm^{-3}) est supposée correspondre à la somme de sa densité sous sa forme neutre (N_0 en cm^{-3}) et une fois ionisé (N_1 en cm^{-3}), en raison des températures souvent modestes ($T_{exc} < 3$ eV [45]) rencontrées dans le milieu (équation (8)).

On peut perfectionner cette équation de manière à directement relever en ordonnée la densité totale de l'élément. Tout d'abord, on introduit la grandeur S^{10} qui correspond au ratio de la densité associée à l'élément ionisé sur la densité de l'élément présent sous forme neutre (N_1/N_0).

$$N = N_0 + N_1 \Rightarrow N_0 = \frac{N}{1+S^{10}} \quad \mathbf{9)}$$

Or on sait par l'équation de Saha que :

$$S^{10} = \frac{N_1}{N_0} = \frac{2Z^1(T)}{n_e Z^0(T)} \cdot \left(\frac{m_e k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ion}}{k_B T}\right) \quad \mathbf{10}$$

Où $Z_1(T)$ et $Z_0(T)$ sont respectivement les fonctions de partition à la température T du plasma (en K), n_e la densité électronique du plasma (cm^{-3}), m_e la masse de l'électron (kg), k_B la constante de Boltzmann (eV.K^{-1}), \hbar la constante de Planck réduite (J.s), et E_{ion} (en eV) le potentiel d'ionisation de l'atome neutre.

On obtient donc au final, en combinant les expressions (8)-(9) et (10), une formule s'exprimant de la façon suivante :

$$\ln\left(\frac{I_{ij,\lambda}}{g_{j,A_{ji}}}\right) - \alpha \cdot \ln\left[\left(\frac{m_e \cdot k_B}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}}}{n_e}\right] - \ln\left(\frac{N}{Z^0(T) \cdot (1+S^{10})}\right) = -\frac{\Delta E + \alpha E_{ion}}{k_B \cdot T} + \ln\left(\frac{F' \cdot N_0}{Z(T)}\right) \quad \mathbf{11}$$

Tout se passe donc comme si un graphique de Saha-Boltzmann multi élémentaire était un graphique de Saha-Boltzmann « standard », mais pour lequel les ordonnées des points dépendent également de l'ajout d'un terme différent pour chaque élément chimique mais agissant de manière égale que l'on considère une raie d'émission atomique ou ionique. Ce terme que nous nommerons $D_\alpha(T)$ est en quelque sorte l'opposé du terme $B_\alpha(T)$ qui lui, agit de la même façon sur tous les éléments, mais ne s'applique qu'aux transitions ioniques.

Avec la température trouvée dans le cas du fer, et les concentrations primitives que nous en avons déduit, nous pouvons dès lors générer une graphique de Saha-Boltzmann multi-élémentaire que nous présentons en Figure 2.24. La première qualité de ce type de graphique saute immédiatement aux yeux : en remplaçant dans une même zone toutes les classes de raies rencontrées auparavant dans le graphique de Saha-Boltzmann de la Figure 2.23, on peut tirer une régression d'un nombre considérable de transitions et en extraire par la même une température d'excitation moyenne (ici de 8450 K environ) avec un assez bon degré de précision à en juger avec la valeur du coefficient R^2 associé à cet ajustement.

On remarque tout de même la présence de 4 points situés très en dessous du groupement de points situé sur la Figure 2.24. Un examen attentif de leur placement dans le plan de Boltzmann permet de révéler que ces 4 transitions sont les 4 raies associées à l'atome de cobalt (une raie de Co I à 347,4 nm et trois émissions attribuables à Co II à respectivement 228,61 nm – 230,78 nm et 236,38 nm). Cet élément étant le composé dont la température d'excitation semble la plus éloignée de celle imposée par le fer dans la Figure 2.23, on pouvait se douter que celui-ci serait plus délicat à inclure, y compris dans un graphique de Saha-Boltzmann multi-élémentaire.

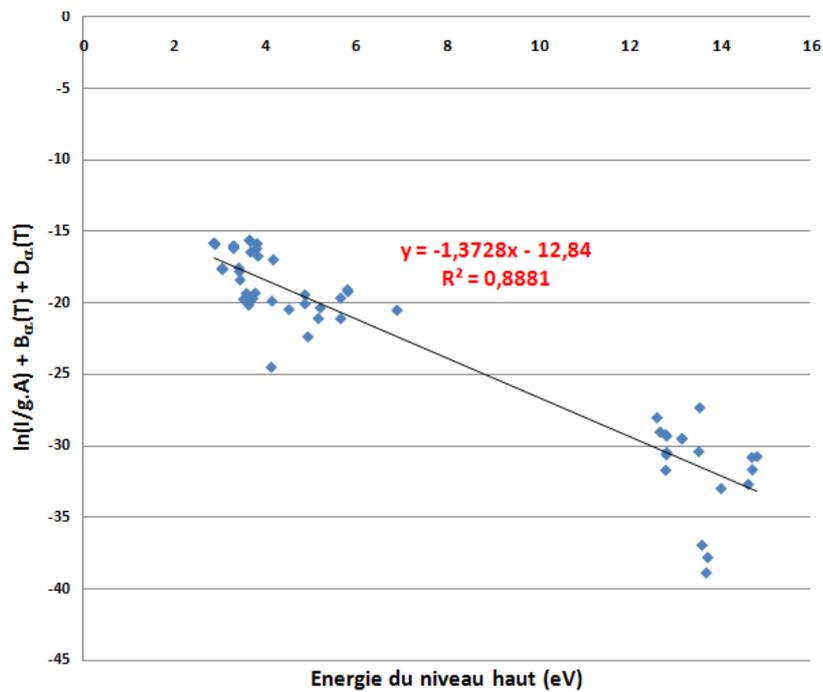


Figure 2.24 : Graphique de Saha-Boltzmann multi-élémentaire regroupant toutes les transitions des éléments métalliques listées dans la Figure 2.23.

Une fois cette température moyenne déterminée, on peut alors réintroduire cette valeur dans le calcul d'un graphique de Saha-Boltzmann standard (i.e. n'intégrant pas le terme surnuméraire $D_u(T)$) et tirer de nouvelles régressions, en prenant toujours toutefois comme référence la régression obtenue pour un élément présentant un grand nombre de raies, i.e. ici le fer. Ce nouveau graphe de Saha-Boltzmann peut être consulté en Figure 2.25 et comparé avec son homologue exhibé en Figure 2.25.

S'il est manifeste que la qualité de la régression reste très bonne, on observe avec satisfaction une réduction manifeste du désaccord existant entre la tendance exprimée par cette moyenne et celle inhérente au manganèse ou au cobalt.

Il est également important de voir que le nickel est désormais placé au dessus du manganèse dans l'ordre décroissant des ordonnées à l'origine, ce qui est favorable au respect du fait que la teneur en nickel dans la matrice considérée est supérieure à celle de manganèse (cf. Tableau 2.8).

Le tableau 2.8 qui récapitule ces comparaisons nous apprend premièrement que la bonne connaissance de la température d'excitation du plasma est un paramètre qui peut s'avérer critique dans l'obtention de résultats d'une justesse acceptable pour l'analyse. Ainsi on peut conclure qu'une variation de l'ordre de 15 % dans la valeur de ce paramètre (environ 10000 K pour le traitement 1, puis environ 8500 K pour le traitement 2) peut aboutir un facteur 2 dans la concentration prédite d'un élément comme le nickel.

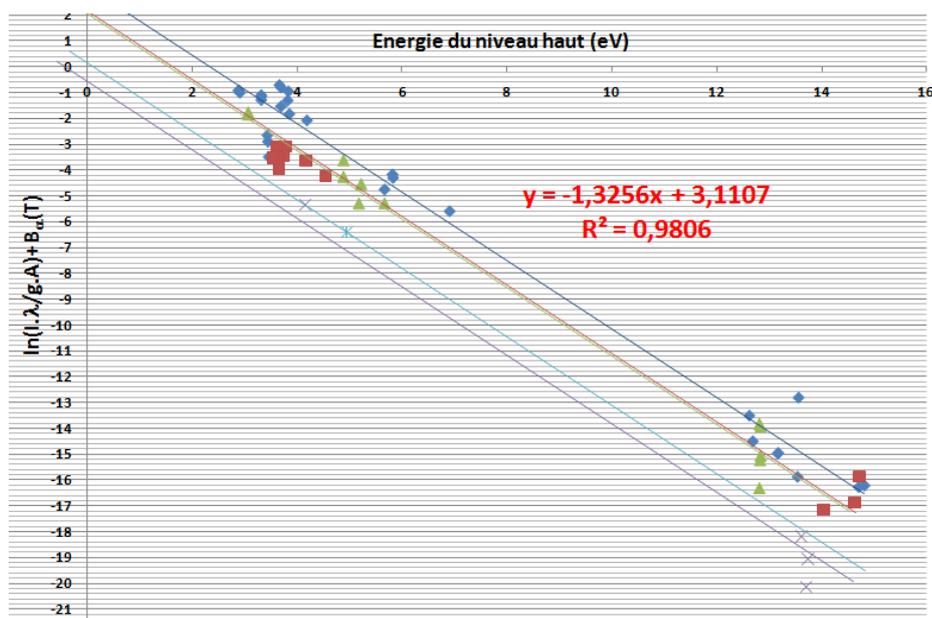


Figure 2.25 : Graphique de Saha-Boltzmann issu de l'intégration dans le calcul de la température trouvée en Figure 2.21. Transitions du chrome (losanges bleus), du manganèse (triangles jaunes), du nickel (carrés rouges), du silicium (l'étoile bleue claire), et enfin du cobalt (croix violettes)

On constate néanmoins que cette procédure itérative⁸ semble permettre de converger graduellement vers des prédictions de concentrations affichant des écarts relatifs de l'ordre de 10 à 20 % pour les éléments de cet alliage. Il est à ce titre d'ores et déjà patent qu'un très bon accord se fait jour concernant la quantification du silicium ainsi que celle du chrome.

Tableau 2-8 : Comparaison entre les concentrations atomiques certifiées de l'alliage et celles obtenues déduites de l'expérience. Traitement 1 : La température est mesurée à partir d'un SBP sur le fer ; traitement 2 : la température est mesurée à partir d'un graphique de Saha-Boltzmann multi élémentaire (cf. Fig.2.24)

| Élément | Concentration atomique certifiée | Concentration atomique (Traitement 1) | Concentration atomique (Traitement 2) |
|-----------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| chrome | 0,627 | 0,777 | 0,696 |
| nickel | 0,307 | 0,080 | 0,198 |
| manganèse | 0,045 | 0,118 | 0,080 |
| silicium | 0,017 | 0,017 | 0,016 |
| cobalt | 0,003 | 0,009 | 0,009 |

Que cela soit effectué via l'instrumentation du LP3, ou bien par le biais de nos résultats obtenus sur l'instrumentation de Bordeaux, les conclusions affichées par cette étude sont du même acabit : la CF-LIBS semble permettre de prévoir de manière raisonnable (10-20 %) des rapports de concentrations, même si toute la matrice du composé n'apparaît pas à l'heure actuelle comme analysable.

⁸ On peut en effet réinjecter les valeurs des concentrations trouvées en second lieu pour générer de nouvelles valeurs de paramètres $D_{\alpha}(T)$ pour échafauder un nouveau graphique multi-élémentaire, et ainsi de suite ...

III) Premiers enseignements à tirer des analyses quantitatives

Les différentes expériences menées sur des échantillons de nature et de degré de complexités diverses nous ont amené à formuler des constats et des limitations dont il nous semble utile de consacrer une partie de ce chapitre afin d'évaluer ceux et celles qui semblent, à la lumière de notre expérience, le plus globalement partagés. Ceci afin de bâtir un projet constitutif des deux prochains chapitres qui seront exposés dans ce manuscrit.

Dans la suite de cette section, nous aborderons plus spécifiquement le cas particulier des données atomiques actuellement disponibles pour réaliser des études en LIBS sans étalonnage, et détaillerons pourquoi il serait profitable à toute la communauté LIBS et aux utilisateurs de cette technique de bénéficier d'expériences permettant d'étendre notre connaissance des ces paramètres.

a) Conclusions préliminaires concernant la LIBS sans étalonnage

- L'efficacité de l'algorithme CF – LIBS est fortement dépendante de la nature des éléments recherchés.

Si l'on prend la spectroscopie sur plasma induit par laser dans sa globalité, on sait notamment que l'un de ses atouts par rapport à d'autres techniques rapides d'utilisation et/ou potentiellement utilisables de façon déportée, réside précisément à pouvoir détecter des signatures spectrales marquant la présence potentielle de la quasi-totalité du tableau périodique (cf. chapitre 1).

En revanche, le traitement quantitatif imposé par le procédé de spectroscopie LIBS sans étalonnage ne nous semble pas permettre d'affirmer pour le moment une telle chose. Plusieurs raisons concourent à cela, outre le fait bien mis en lumière par nos expériences à Bordeaux qui consiste à faire remarquer que la CF-LIBS ne permet en réalité de mener une analyse quantitative que sur une matrice « virtuelle » composée d'éléments effectivement détectés par l'instrumentation.

Premièrement, il existe certaines classes d'éléments nécessitant (à l'heure actuelle) l'emploi de conditions expérimentales défavorables à l'application d'un tel algorithme car ne respectant pas a priori un des présupposés nécessaires à son application. On se rappelle des exemples fournis par le fluor ou le chlore dans la première partie de ce chapitre nécessitant la génération de plasmas sous atmosphère raréfiée d'argon.

Deuxièmement, nous avons mis en lumière que le traitement d'éléments fortement émissifs comme les métaux lourds de type fer, chrome, titane, etc. est bien souvent beaucoup plus aisée à mener que celle ciblant un élément mineur de la matrice ou naturellement peu rayonnants (plomb, arsenic, etc.).

Enfin troisièmement, nous avons également mis en lumière que certaines causes de mauvaise performance de l'outil CF-LIBS pouvaient s'expliquer par une constatation de rupture d'une situation d'ETL. Ceci semble particulièrement vrai pour les éléments

usuellement retrouvés dans des composés organiques et halogènes, mais doit néanmoins être nuancé par les nombreuses interrogations formulées au cours des deux premiers chapitres de ce manuscrit quant à la pertinence de l'utilisation de critères comme le critère de Mac Whirter

Les trois premières remarques ayant été mise en évidence dans ce chapitre, il nous apparaît dès lors intéressant de consacrer du temps à l'évaluation de l'ETL au sein des plasmas LIBS, cette approximation constituant le pivot de toute la méthode graphique CF-LIBS illustrée dans ces dernières pages. Cette discussion, complémentaire des remarques formulées dans ces derniers paragraphes, sera abordée de façon théorique et expérimentale dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

Enfin, il est désormais bien établi que certains éléments chimiques (dont le strontium ou le molybdène sont des exemples représentatifs) ne sont malheureusement connus avec autant de précision, que peuvent l'être par exemple certaines raies d'éléments très étudiés comme l'argon ou l'aluminium.

- La spectroscopie LIBS sans étalonnage voit également sa performance significativement influencée par le protocole d'enregistrement spectral

Le moment semble ici bien choisi pour rappeler au lecteur que tous les résultats obtenus dans ce chapitre proviennent de spectres d'émission intégrés spatialement sur tout le volume radiatif du milieu.

Cette remarque doit faire l'objet d'une considération attentive de notre part car le panache d'ablation étant un objet notablement inhomogène, il n'existe dès lors pas de relation de proportionnalité stricte entre l'intensité intégrée d'une raie, quantité mesurée par l'intermédiaire du dispositif optique et indiquée par le logiciel, et l'émissivité du plasma (en $W.m^{-3}.sr^{-1}$) qui elle caractérise le rayonnement localement émis dans une zone du plasma.

Les intensités comme les émissivités pouvant faire l'objet d'inclusions dans des diagnostics comme les graphiques de Boltzmann, on comprend dès lors tout l'intérêt pour l'examen critique des performances de la CF-LIBS de se pencher sur cette question. Suite à ces observations et à de nombreuses publications dévolues au traitement de ce problème ([2], [10] par exemple), nous tenterons de quantifier le degré de performance dont font montre les graphiques de Boltzmann en émissivité, qui constituent en théorie les outils de diagnostic les plus performants dans l'évaluation de la température d'excitation de milieu comme les plasmas induits par laser (cf. chapitre 4).

Enfin, on remarque qu'à l'heure actuelle, il n'existe pas véritablement de consensus concernant les paramètres temporels d'acquisition du spectre. Certaines études comme par exemple celles préconisées originellement par Ciucci et al [1], ou celles menées en collaboration avec le laboratoire LASIM de Lyon ont tendance à utiliser des temps d'exposition de l'ordre de la microseconde ; à l'inverse de la pratique effectivement

constatée dans nos relations avec le laboratoire LP3 pour lequel l'utilisation d'un temps de porte de l'ordre de la centaine de nanosecondes est bien souvent recommandée.

Cette interrogation impacte directement le type d'appareillage que l'on pourrait recommander pour réaliser des mesures sans étalonnage, notamment en ce qui concerne l'utilisation ou non d'une CCD intensifiée (avec les conséquences afférentes quant au rapport signal/bruit caractérisant le spectre final, comme nous l'avons notamment mentionné dans le cas de la Halite). Pour cette raison, on trouvera au chapitre 3 une discussion consacrée à ce phénomène d'intégration temporelle, et à une première évaluation quant à son impact sur la performance d'un diagnostic comme un graphique de Boltzmann.

- La précision du procédé CF-LIBS dépend fortement de la teneur dans l'élément recherché

Comme nous l'avons mentionné auparavant, nos résultats quantitatifs semblent s'inscrire dans le droit fil des constatations faites par les chercheurs cités dans les références [39], [40], avec notamment un bon accord (écart relatif inférieur à 10 % en concentrations atomiques, sauf pour les matrices impliquant des éléments réfractaires comme Cl ou F) existant dans la quantification des éléments majeurs de la matrice de sol (Al et Si notamment), mais un désaccord pouvant monter jusqu'à plusieurs milliers de pourcents dans le cas d'éléments traces comme le strontium dans l'exemple de notre étude comparative.

Nous avons souligné à la suite de [41], combien l'influence de l'équation de fermeture sur les concentrations (5) était importante pour expliquer ces différences. Une imprécision de l'ordre du pourcent dans la détermination des concentrations d'éléments majeurs étant par ailleurs déjà de plusieurs fois supérieure à la concentration nominale d'une impureté, il en découle comme corollaire que la condition nécessaire (mais non suffisante) à la conduite d'une analyse CF-LIBS est que la précision et la justesse de la détermination des concentrations nominales des éléments majoritaires doit faire l'objet d'une attention toute particulière.

En ce qui concerne les causes possibles d'incertitude, cette remarque s'applique aussi bien à la possible existence d'une situation de non-ETL, qu'à la méthodologie employée pour enregistrer l'émission du plasma, comme dans la précision des grandeurs atomiques associées aux transitions et disponibles dans les bases de données. Ce point est particulièrement important à souligner, aussi nous attacherons nous à l'explicitier de plus ample manière.

b) Considérations sur la qualité des données atomiques nécessaires à la calibration-free LIBS

La Calibration-Free LIBS étant basée sur une modélisation de l'émission du plasma à partir de formules valables uniquement dans une situation d'ETL, elle partage de fait la particularité de ce type d'équilibre qui réside dans le fait de ne dépendre pour sa prédiction que de la valeur de

constantes structurelles de la matière : position en énergie des niveaux atomiques et coefficients d'Einstein pour la dé-excitation spontanée notamment. La qualité de la prédiction de la méthode étant directement impactée par les incertitudes pesant sur ces valeurs, il est primordial d'effectuer quelques mises au point les concernant.

Nous avons déjà abordé la question de la variété des bases de données rendant disponible leurs valeurs en accès libre sur internet. La base de données du NIST [12] sert de référence car elle permet de connaître approximativement entre quelle gamme de valeurs situer un coefficient d'Einstein pour une raie donnée, ce qui se traduit graphiquement en CF-LIBS par l'ajout d'une barre d'incertitude sur l'ordonnée d'un point placé dans le plan de Boltzmann.

Cependant, nous avons déjà fait remarquer que pour être utilisable en CF-LIBS, une raie doit également être renseignée simultanément sur les niveaux atomiques qu'elle met en relation ainsi que sur la valeur du coefficient d'Einstein qu'on peut lui associer. Or, il se trouve, qu'un certain nombre d'éléments d'importance critique pour la quantification de la pollution par métaux lourds des sols ne présentent bien souvent aucune raie exploitable disposant de ces deux éléments.

Ainsi aucune raie de Cd I et II ne possède d'attribution en niveaux d'énergie dans la base de données du NIST à l'heure actuelle. La même remarque peut être faite pour les raies de As I-II, Mo I – II, de Pb I-II, de Se I-II, de Sn I-II, ou de Sr I-II, ce qui complique singulièrement la tâche de placement des raies de ces éléments dans des graphiques de Boltzmann.

Si l'on se réfère aux coefficients de dé-excitation spontanée caractérisant des transitions d'éléments plus « connus »⁹, on s'aperçoit notamment que :

- Seules 18 raies de Cd I sur 67 possèdent un coefficient d'Einstein connu, et 5 raies de Cd II sur 87 sont dans ce cas.
- 34 raies de Co II sont à l'heure actuelle renseignées sur 223.
- Seules 7 raies de Cu II sont à l'heure actuelle accessibles à l'évaluation de leurs coefficients A_{ki} .
- Zn I ne possède que 16 transitions renseignées sur 77 listées actuellement, et Zn II lui n'en possède que 5 connues sur 88.

L'expérimentateur voulant utiliser un algorithme de LIBS sans étalonnage sur une matrice contenant en forte proportion d'un élément comme le cadmium ou le zinc se verra donc limité par le peu d'exhaustivité caractérisant pour ces éléments peu étudiés la base de données du NIST.

On peut néanmoins passer outre ce problème en recourant à la compilation de données atomiques élaborée par Robert L. Kurucz [12] qui possède l'avantage de fournir de nombreuses données là où le NIST semble ne pas avoir retenu ces résultats. C'est d'ailleurs ce souci d'évaluation critique des données qui sépare les deux bases de données, les données évoquées dans [12] étant principalement dérivées de codes numériques de mécanique quantique de type Multi-Configuration Hartree Fock (ou MCHF) qui ont permis de nombreuses avancées dans la connaissance des grandeurs

⁹ Indépendamment de la pauvre précision caractérisant parfois leur valeur – souvent entre 30 et plus de 50 %.

associées aux éléments légers (dont la limite se situe aux environs du calcium si on s'en tient aux évaluations du NIST [47]), mais pêchent souvent dans leurs prédictions pour des éléments lourds en raison de l'apparition de phénomènes importants d'interaction de configurations qui suscitent encore un vif débat dans la communauté scientifique [48].

Cette incomplétude n'est malheureusement pas l'apanage exclusif des bases de données de structure atomique, mais aussi des compendiums listant par exemple les paramètres Stark des raies atomiques et ioniques ([13]-[14]-[15]-[16]-[17]), indispensables pour fournir des mesures fiables de densité électronique dans les plasmas LIBS et qui souffrent d'un engouement peu marqué dans leur détermination théorique et/ou expérimentale.

La question de leur détermination étant liée aux interrogations sur la fiabilité de diagnostics tels que les graphiques de Boltzmann, nous aurons l'occasion au chapitre 4 d'aborder cette question en proposant un diagnostic permettant de réaliser à la fois la critique des outils de la CF-LIBS, mais également de pouvoir potentiellement être usitée comme expérience type de détermination des grandeurs qui manquent encore au domaine de la LIBS sans étalonnage.

IV) Etat de l'art d'autres spectroscopies LIBS sans calibration prometteuses

La spectroscopie LIBS sans calibration n'est pas limitée à la seule technique CF-LIBS, mais a vu au contraire se développer ces dix dernières années plusieurs autres procédés qui enrichissent les possibilités offertes à l'expérimentateur désireux d'estimer la composition d'un plasma complexe et multi-élémentaire. Nous détaillerons tour à tour ces techniques en nous éloignant progressivement des caractéristiques communes à la LIBS sans étalonnage.

En premier lieu, on peut citer les techniques sans calibration divergeant seulement dans le calcul des concentrations mais non dans la méthode spectroscopique employée. Parmi celles-ci les travaux de De Giacomo [49] et Praher [22] se distinguent particulièrement.

La méthode employée par Praher et al. consiste à étendre la méthode CF-LIBS aux cibles contenant des composés oxygénés, élément habituellement difficile à quantifier comme nous l'avons vu précédemment dans ce chapitre. Pour ce faire, la méthode est appliquée pour tous les autres composés de la matrice, puis la concentration en oxyde déduite grâce à des coefficients de proportionnalité simples à déduire à condition de bien connaître la typologie des différentes espèces oxydées existant dans le matériau. En outre, les auteurs ont choisi de n'utiliser le graphe de Boltzmann (ou Saha-Boltzmann) que pour connaître la température d'excitation du plasma, et déduisent les concentrations de chaque élément d'une formule utilisant la moyenne arithmétique des intensités des raies appartenant au même degré ionique d'un composé chimique. Les résultats obtenus à ce jour sur des poudres composites de Fe_2O_3 , CaO et MgO sont satisfaisants, mais son application reste encore marginale.

La SC-LIBS (pour Self Calibrated LIBS) développée par De Giacomo et al. diffère de la CF-LIBS en ne retenant qu'une partie des raies émises par le plasma suivant un critère concernant le niveau d'énergie haut de la transition. Ce critère stipule que seules les raies dont les niveaux hauts sont compris entre $30\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 3,72\text{ eV}$) et $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\approx 6,2\text{ eV}$) devraient être utilisées dans ce

procédé, rendant ainsi simplement nécessaire un ETL partiel (appelé pETL) et non total pour les niveaux. En outre, en supposant que l'émission libre-libre du plasma soit modélisable par une fonction de distribution Planckienne, il découle l'implémentation d'une équation supplémentaire dans le modèle, de la forme :

$$\ln\left(\frac{I_{bkg}\lambda^5}{8\pi hc}\right) = \ln(I_{bkg}') = \ln(F) - \frac{hc}{\lambda k_B T_{Planck}}, \quad 12)$$

Où I_{bkg} est l'intensité locale du fond continu et F un facteur lié à la réponse de la chaîne de mesure. Cette équation s'associe à l'équation habituellement employée pour tracer un diagramme de Boltzmann pour former au final l'équation suivante, dans laquelle chose remarquable, le facteur indéterminé F est absent :

$$\ln\left(\frac{I_{raie}'}{I_{bkg}'}\right) = \ln\left(\frac{N_0}{Z(T)}\right) - \left(\frac{E}{k_B T_{exc.}} - \frac{hc}{\lambda k_B T_{Planck}}\right) \quad 13)$$

Avec $I_{raie}' = \frac{I_{raie}\lambda}{gA}$, N_0 la concentration de l'élément neutre et $Z(T)$ la fonction de partition à la température du milieu de l'élément considéré. Les auteurs considèrent dans leur publication la fraction ionisée de l'élément comme négligeable, en vertu de l'équation de Saha (cf. chapitre 2), et postulent donc que $N = N_0$ pour les éléments considérés de la matrice. Les résultats exhibés en ablation nano et femtoseconde pour des alliages métalliques contenant de l'étain, du nickel, ainsi que du plomb adhérent aux compositions nominales (> 1 % en masse) avec un écart compris entre 10 et 25 %.

Cette méthode présente l'avantage d'être applicable y compris en présence d'un fort Bremsstrahlung, et ne nécessite pas de déterminer une constante empirique comme en CF-LIBS. Ces avantages doivent néanmoins se payer au prix d'une nouvelle hypothèse d'équilibre sur la statistique des photons, qui peut entrer en contradiction avec l'hypothèse du pETL. En effet, l'ETL peut être défini [50] comme l'équilibre résultant de l'équilibre thermique soustrait de l'hypothèse d'une distribution Planckienne pour les photons. L'hypothèse du pETL pouvant impliquer le non respect du strict ETL, il peut arriver dans ce cas que l'approximation du corps noir puisse ne pas convenir dans la modélisation de ce problème. En d'autres termes, l'établissement d'un pETL n'entraîne pas nécessairement l'établissement d'une distribution radiative de type Planckien. En outre comme fait état dans la revue de Tognoni [51], le relevé des ordonnées (employé en SC-LIBS à l'instar de la CF-LIBS) pouvant s'interpréter comme une régression de la droite de Boltzmann vers l'énergie nulle du niveau fondamental, il vient que l'hypothèse du pETL revient à « imposer » une valeur à la densité du fondamental alors qu'il est connu qu'en situation d'hors équilibre tout le problème peut venir du sur ou sous peuplement de ce niveau. La densité totale peut ainsi être alternativement sur ou sous estimée suivant la situation d'équilibre en excitation du plasma.

D'autres méthodes sans calibrations plus élaborées abandonnent purement et simplement les concepts de diagrammes de Boltzmann pour dériver la formulation quantitative du milieu. Elles se distinguent néanmoins par l'hypothèse faite sur l'équilibre radiatif du plasma suivant que l'on postule ou non la présence de l'ETL.

Si l'on choisit de toujours considérer le plasma comme à l'ETL, la procédure d'ajustement spectral développée par Hermann et al. [52] et utilisée dans d'autres publications de son groupe à Marseille ([53], [54]) peut constituer un outil de choix. Le modèle développé par cette équipe est capable de prédire l'émissivité d'un plasma à l'ETL pour peu que l'utilisateur lui fournisse la liste d'éléments chimiques composés du plasma. A la différence du modèle de CF-LIBS, cette simulation opte pour

une approche macroscopique de l'équilibre thermodynamique local, en se basant sur la résolution d'équations de transport radiatif. A l'ETL, la solution de celle-ci suit la forme

$$B_{\lambda, T_e} = U_{\lambda, T_e} (1 - \exp^{-\alpha_{\lambda, T_e} L}) \quad \mathbf{14)}$$

Où U_{λ, T_e} est la luminance du corps noir ($\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$), L est la dimension spatiale du plasma dans la direction d'observation (m), et α_{λ, T_e} exprime le coefficient d'absorption spectral (m^{-1}), lequel s'exprime dans le cas d'une transition radiative sous la forme

$$\alpha_{\lambda, T_e} = \pi r_0 \lambda^2 f_{ji} N_i \Phi(\lambda_0, \lambda) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T_e}\right) \right] \quad \mathbf{15)}$$

Les différents termes contenus dans l'équation étant $r_0 = 2,818.10^{-13}$ cm le rayon classique de l'électron, f_{ji} la force d'oscillateur de la transition investiguée, N_i la densité du niveau inférieur de la raie (cm^{-3}), et $\Phi(\lambda_0, \lambda)$ le profil normalisé de la raie.

Ces deux formules autorisent dès lors à ajuster au mieux le spectre théorique, avec celui obtenu dans le cadre d'une expérience de spectroscopie d'émission optique, en faisant varier les paramètres libres du modèle : l'épaisseur optique L , la densité de la population N_i , ainsi que la température du plasma. En outre l'algorithme présenté ici permet de simuler de façon aisée un plasma inhomogène composé de différentes zones de propriétés physiques différentes.

Dans les travaux cités ci-dessus, ce modèle à été mis en œuvre dans la quantification d'impuretés métalliques au sein d'échantillons organiques ou dans l'analyse d'alliages certifiés, avec des performances analytiques atteignant au maximum 10 % d'incertitude sur la concentration des éléments majeurs de la matrice [54].

L'analyse des constituants organiques de la matrice reste cependant un problème majeur pour cette méthode [33], et la modélisation du spectre sur un grand intervalle de longueurs d'onde demeure compliquée à mettre en œuvre. Enfin, l'adaptation du spectre théorique avec son pendant expérimental dépendant fortement des grandeurs atomiques d'émission (notamment de la force d'oscillateur) cette méthode est en conséquence plus fortement dépendante de la qualité des données structurelles fournies à la théorie.

Enfin, une variante de LIBS dénommée LIPAS (pour Laser Induced Plasma Absorption Spectroscopy) a été avancée récemment par Ribière et Chéron [55] et consiste en une démarche innovante de spectroscopie d'absorption qui pourrait constituer un modèle de développement de futures nouvelles approches de LIBS sans calibration. Le procédé soumis par les auteurs consiste à créer deux plasmas (A et B) proches l'un de l'autre mais ne s'interpénétrant pas à l'aide de deux impulsions laser retardées l'une par rapport à l'autre, puis à observer la transmission de l'émission continue générée par la plume B lors des instants suivants sa formation après que celle-ci ait traversé le plasma A.

On peut alors appliquer une équation de transfert radiatif 1D similaire à celle employée par Hermann et al. avec néanmoins une hypothèse de non-uniformité du plasma qui conduit à faire l'hypothèse d'une distribution normale des niveaux atomiques ainsi que des électrons au sein du plasma. En comparant une simulation numérique et le résultat empirique d'une expérience d'absorption, on est alors conduit à estimer la densité électronique du plasma ainsi que les différentes densités des niveaux fondamentaux des composés du plasma.

Cette méthode est alors appliquée à l'analyse d'un aluminium présentant des impuretés de magnésium avec un bon accord entre un ratio de concentrations dérivée du traitement de 0,42 % et celle annoncée par le fabricant de l'alliage comme étant comprise entre 0,35 et 0,6 %. Néanmoins, l'analyse effectuée sur du constantan (alliage Cu/Ni avec 60 % en masse de Cu) révèle un désaccord important entre la théorie et la pratique, le ratio cuivre – nickel étant même inversé.

L'émission du plasma servant de base à la simulation étant fondée sur des enregistrements du Bremsstrahlung émis par le second plasma, cette méthode ne requiert donc aucune hypothèse tant sur l'ETL que sur la calibration du système optique, mais nécessite simplement la connaissance de la fonction d'appareil du spectromètre. Cette technique prometteuse possède néanmoins quelques défauts qui pourraient compliquer son application à des échantillons complexes en LIBS. En premier lieu, la génération de deux plasmas éloignés l'un de l'autre (1 mm de distance dans le travail ici examiné) augmente les chances de génération de deux plumes aux caractéristiques physiques différentes dans le cas d'échantillons très inhomogènes.

En second lieu, cette nouvelle alternative à la CF-LIBS demeure dépendante elle aussi de données spectroscopiques parfois méconnues comme les élargissements ou les décalages Stark, ce qui peut induire des incertitudes élevées sur les résultats expérimentaux, comme d'ailleurs remarqué par les auteurs notamment dans le cas d'analyse de céramiques SiC.

V) Conclusions du chapitre

A l'occasion de l'exposé de nos résultats, nous avons vu que la LIBS sans étalonnage est une méthode puissante d'analyse car capable d'effectuer simplement une analyse multi-élémentaire sans avoir recours à l'utilisation de méthodes d'analyses fortement dépendantes des effets de matrice. Cependant, il a été clairement montré du doigt que le postulat implicite des hypothèses d'études fortes (ETL, plasma homogène et peu transitoire) formulées par cette technique peut conduire à des résultats parfois très éloignés de la réalité analytique du matériau étudié. A ce titre, nous avons montré qu'il restait difficile d'analyser par le biais de la CF-LIBS les éléments impliqués dans la formation de structures organiques (C, H, N, O) et les halogènes comme F et Cl en raison de leur forte réticence à se voir imposer des conditions thermodynamiques favorables à l'utilisation de ce procédé. L'analyse complète de la composition de matrices complexes ne nous semble donc pas à l'ordre du jour en l'état actuel de nos connaissances.

Fort heureusement, la détermination de rapports de concentration dans le cas de matrices complexes reste de l'ordre du possible et exhibe pour un certain nombre d'éléments des performances d'analyse allant jusqu'à 10 à 20 % d'écart relatif par rapport à la concentration certifiée d'éléments majeurs. Dans le même temps, la détermination des quantités d'éléments traces permet de dériver des teneurs souvent du même ordre de grandeur que la teneur de l'échantillon, mais avec tout de même des écarts relatifs allant jusqu'à 300 % et plus. Dans ces conditions, la CF-LIBS ne peut donc prétendre à l'heure actuelle, dans le cas de sols pollués, qu'à indiquer une estimation de la composition de la matrice.

Etant donné respectivement les avantages respectifs des techniques LIBS multivariées et ceux mis en valeur dans cette étude pour la CF-LIBS, on incline donc à penser qu'il puisse y avoir un grand intérêt à développer des procédés mêlant la puissance de détermination d'un ensemble de teneurs pour UNE matrice donnée – typique d'une analyse comme celle à réseaux de neurones artificiels, et la faculté de la CF-LIBS à pouvoir prédéterminer une matrice approximant le plus possible le sol pollué. Une fois celle-ci déterminée par CF-LIBS, il serait alors possible d'utiliser une technique multivariée en analysant le spectre expérimental du sol par rapport à un ensemble de spectres de référence pris sur les matrices approchant l'échantillon.

Bien sûr, la détermination de cette matrice approchante sera d'autant plus précise que les conditions physiques et expérimentales de récolte du spectre seront favorables à celles préconisées par la CF-LIBS. C'est pour cette raison, que eu égard à la précision actuelle de la LIBS sans étalonnage, il nous apparaît intéressant de poursuivre notre étude de ce protocole du point de vue de ces différentes hypothèses et du cahier des charges que l'on pourrait établir en conséquence afin de garantir une meilleure représentativité des mesures de calibration-free LIBS.

Bibliographie du chapitre 2

[1] A. CIUCCI, Michela CORSI, Vincenzo PALLESCHI, S. RASTELLI, Antonio SALVETTI, and Elisabetta TOGNONI. *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 53, 8, 1999.

[2] Jose Antonio AGUILERA, Carlos ARAGÓN, Gabriele CRISTOFORRETTI, and Elisabetta TOGNONI. *Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 685-689, 2009.

[3] Atlas minéralogique du BRGM. Librement consultable sur internet à l'adresse : <http://webmineral.brgm.fr:8003/mineraux/Main.html>.

[4] Jean E. SANSONETTI, W. C. MARTIN and S. L. YOUNG. *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg (MD), USA. Consultable sur la page web : [Accesible à l'adresse : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm](http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm).

[5] Sid Ahmed BELDJILALI, D. BORIVENT, Laurent MERCADIER, Emilien MOTHE, Guillaume CLAIR and Jörg HERMANN. *Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 727-733, 2010.

[6] A. Ya. KAZAKOV, Igor B. GORNUSHKIN, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, and James D. WINEFORDNER. *Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas*. Appl. Opt., 45, 12, 2006.

[7] Tanguy AMODEO, Christophe DUTOUQUET, François TENEGAL, Benoît GUIZARD, Hicham MASKROT, Olivier LE BIHAN and Emeric FREJAFON. *On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 63, 10, 1183-1190, 2008.

[8] Yuri RALCHENKO, A.E. KRAMIDA, and J. READER. NIST Standard Reference Database 78 : Atomic Spectra Database. Accessible à l'adresse : <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>.

[9] S. YALCIN, D. R. CROSLY, G. P. SMITH and Gregory W. FARIS. *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Appl. Phys. B, 68, 121-130, 1999.

[10] Jose Antonio AGUILERA, Carlos ARAGÓN. *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 1861-1876, 2004.

[11] Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA. *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods*. Spectrochim. Acta Part B, 63, 893-916, 2008.

- [12] Robert L. KURUCZ. Site personnel regroupant ses travaux sur la physique atomique d'éléments neutres et ionisés plongés dans des plasmas. Adresse : <http://kurucz.harvard.edu/atoms.html> et <http://kurucz.harvard.edu/> pour la page générale.
- [13] Sylvie SAHAL-BRECHOT and Milan S. DIMITRIJEVIC. Database for "Stark" broadening of isolated lines of atoms and ions in the impact approximation : STARK-B. Accessible à l'adresse : <http://stark-b.obspm.fr/>.
- [14] Nikola KONJEVIC, Milan S. DIMITRIJEVIC and W. L. WIESE. *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1976 to 1982)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 619-647, 1984.
- [15] Nikola KONJEVIC, Milan S. DIMITRIJEVIC and W. L. WIESE. *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Positive Ions (A Critical Review and Tabulation of Selected Data for the Period 1976 to 1982)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 649-687, 1984.
- [16] Nikola KONJEVIC and W. L. WIESE. *Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 1307-1385, 1990.
- [17] Nikola KONJEVIC, A. LESAGE, J. R. FUHR, and W. L. WIESE. *Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (A critical review of selected data for the period 1989 through 2000)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 33, 3, 819-927, 2002.
- [18] M. A. KHATER, P. VAN KAMPEN, John T. COSTELLO, J.-P. MOSNIER and E. T. KENNEDY. *Time integrated laser-induced plasma spectroscopy in the vacuum ultraviolet for the quantitative elemental characterization of steel alloys*. J. Phys. D : Appl. Phys., 33, 18, 2000.
- [19] Mario CAPITELLI, Anna Ritta CASAVOLA, G. COLONNA and Alessandro DE GIACOMO. *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 3, 271-289.
- [20] Gerhard HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure. Volume I : Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Publications Co., 1989, 660 p.
- [21] B. B. ROSEN. Tables Internationales de Constantes Sélectionnées. *Données Spectroscopiques relatives aux Molécules Diatomique*. B. B. Rosen ed., Pergamon, Paris, 1970.
- [22] Bernhard PRAHER, R. VISKUP, Johannes HEITZ, Johannes David PEDARNIG. *Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy of oxide materials*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 671-679.
- [23] Carlos ARAGÓN, Felix PEÑALBA, and Jose Antonio AGUILERA. *Spatial distributions of the number densities of neutral atoms and ions for the different elements in a laser induced plasma generated with a Ni-Fe-Al alloy*. Anal. Bioanal. Chem., 385, 2, 295-302, 2006.
- [24] O. V. BORISOV, X. L. MAO, A. FERNANDER, M. CAETANO and R. E. RUSSO. *Inductively coupled plasma mass spectrometric study of non-linear calibration behavior during laser ablation of binary Cu-Zn Alloys*. Spectrochim. Acta Part B, 54, 9, 1351-1365, 1999.

- [25] Yu. A. KUDRYAVTSEV and N. P. KUZMINA. *Excimer gas-discharge tunable ArF laser*. Appl. Phys. A, 13, 1, 107-108, 1977.
- [26] Emmanuel MARODE, D. DJERMOUNE, P. DESSANTE, C. DENISET, P. SEGUR, F. BASTIEN, A. BOURDON and C. LAUX. *Physics and applications of atmospheric non-thermal air plasma with reference to environment*. Plasma Phys. Control. Fusion, 51, 124002, 2009.
- [27] Annemie BOGAERTS, Renaat GIJBELS, Jaroslav VLCEK. *Collisional-radiative model for an argon glow discharge*. J. Appl. Phys., 84, 1, 121-136, 1998.
- [28] Jose Antonio AGUILERA, Carlos ARAGÓN, Gabriele CRISTOFORRETTI, and Elisabetta TOGNONI. *Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 685-689, 2009.
- [29] Stella HURTLEY, Jake YESTON. *Climate Science, Dates in a Cave*. Science, vol. 326, 2009.
- [30] Qian Li MA, Vincent MOTTO-ROS, W. Q. LEI, Myriam BOUERI, L. J. ZHENG, H.P. ZENG, Miryam BAR-MATTHEWS, Avner AYALON, G. PANCZER, and Jin YU. *Multi-elemental mapping of a speleothem using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 705-714.
- [31] Qian Li MA. *Etude de Spéléothèmes par spectroscopie d'émission optique du plasma induit par laser*. Rapport de stage Master 2 de l'Université Claude Bernard LYON 1 – Laboratoire de Spectroscopie Ionique et Moléculaire, Juin 2009.
- [32] Mikael MOTELICA-HEINO. *Développement du couplage ablation laser spectrométrie de masse à source d'ionisation plasma (LA-ICP-MS) pour l'analyse élémentaire du solide. Application à la caractérisation des métaux traces dans l'environnement*. Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999.
- [33] Jörg HERMANN. *Analyses LIBS sans étalonnage basées sur le calcul de la luminance spectrale du plasma*. Poster présenté dans le cadre des Journées LIBS 2010 tenues à Strasbourg. Juin 2010.
- [34] Andrey V. GUSAROV and Igor SMUROV. *Thermal model of nanosecond pulsed laser ablation: Analysis of energy and mass transfer*. J. Appl. Phys., 97, 014307, 1995.
- [35] Ludovic HALLO, Antoine BOURGEADE, Candice MEZEL, Grégoire TRAVAILLE, David HEBERT, Benoît CHIMIER, Guy SCHURTZ and Vladimir T. TIKHONCHUK. *Formation of nanocavities in dielectrics: influence of equation of state*. Appl. Phys. A : Mat. Scien. Process., 92, 837-841, 2008.
- [36] David R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. TF - Chemical Rubber Company, 87^e édition, 2008.
- [37] David ROCHETTE, William BUSSIERE and Pascal ANDRE. *Composition, Enthalpy, and Vaporization temperature calculation of Ag-SiO₂ plasmas with air in the temperature range from 1000 to 6000 K and for pressure included between 1 and 50 bars*. Plasma Chem. and Plasma Process., 24, 3, 475-492, 2004.
- [38] Gabriele CRISTOFORRETTI, Alessandro DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, Stefano LEGNAIOLI, Elisabetta TOGNONI, Vincenzo PALLESCI and Nicolo OMENETTO. *Local Thermodynamic Equilibrium*

in *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 1, 86-95, 2010.

[39] Béatrice SALLE, Jean-Luc LACOUR, Evelyne VORS, Pascal FICHET, Sylvestre MAURICE, David A. CREMERS and Roger C. WIENS. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 9, 1413-1422, 2004.

[40] F. COLAO, Roberta FANTONI, Violeta LAZIC, A. PAOLINI, F. FABBRI, G. G. ORI, L. MARINANGELI, A. BALIVA. *Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration : An analysis on Martian rock analogues*. Planet. Spac. Sci., 52, 117-123, 2004.

[41] Elisabetta TOGNONI, Gabriele CRISTOFORETTI, Stefano LEGNAOILI, Vincenzo PALLESCHI, Antonio SALVETTI, M. MUELLER, Ulrich PANNE, Igor GORNUSHKIN. *A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 62, 1287-1302, 2007.

[42] Vincent MOTTO-ROS. *Application de la LIBS aux matériaux organiques et biologiques*. Présentation donnée à l'occasion des Journées LIBS 2009 tenues à Bordeaux. Mai 2009. Accessible à l'adresse internet : <http://www.rdv-routedeslasers.com/libs/programme.php>.

[43] Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung (BAM). Les échantillons de référence d'acier peuvent être commandés à l'adresse internet suivante : http://www.rm-certificates.bam.de/en/certificates/iron_and_steel/index.htm.

[44] Jose Antonio AGUILERA and Carlos ARAGÓN. *Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 62, 378-385, 2007.

[45] Olivier BARTHELEMY, Joëlle MARGOT, Stéphane LAVILLE, François VIDAL, Mohamed CHAKER, Boris Le DROGOFF, Tudor W. JOHNSTON, and Mohamad SABSABI. *Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma*. Appl. Spectrosc., 59, 4, 529-536, 2005.

[46] National Institute of Science and Technology (NIST). *NIST Atomic Spectra Database - Lines Holdings*. Base de données accessible à l'adresse : http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines_pt.pl.

[47] W. L. WIESE, M. W. SMITH, and B. M. MILES. *Atomic transition probabilities (sodium through calcium - a critical data compilation), Vol. II*. NIST National Bureau Standards 22, Washington DC, 1969.

[48] Y. J. YU, C. Z. DONG, J. G. LI, and B. FRICKE. *The excitation energies, ionization potentials, and oscillator strengths of neutral and ionized species of Uuq (Z = 114) and the homolog elements Ge, Sn, and Pb*. J. Chem. Phys., 128, 124316, 2008.

[49] Alessandro DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, O. DE PASCALE, R. GAUDIUSO, R. TEGHIL, A. SANTAGATA, and G.P. PARISI. *ns- and fs-LIBS of copper-based-alloys: A different approach*. Appl. Surf. Sci., 253, 7677-7681, 2007.

[50] J. A. M. VAN DER MULLEN. *On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—II: The stage of local thermal equilibrium and its validity region*. Spectrochim. Acta Part B, 45B, 1, 1-13, 1990.

[51] Elisabetta TOGNONI, Gabriele CRISTOFORETTI, S. LEGNAOILI and V. PALLESCHI. *Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 1, 1-14, 2010.

[52] Jörg HERMANN and Christophe DUTOUQUET. *Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation*. J. Appl. Phys., 91, 12, 2002.

[53] Laurent MERCADIER, Jörg HERMANN, Christian GRISOLIA and Alexandre SEMEROK. *Plume segregation observed in hydrogen and deuterium containing plasmas produced by laser ablation of carbon fiber tiles from a fusion reactor*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 715-720, 2010.

[54] Sid Ahmed BELDJILALI et Emilien MOTHE. *Mesures LIBS sans étalonnage*. Présentation réalisée dans le cadre des Journées LIBS 2010, Strasbourg. Juin 2010.

[55] Maxime RIBIERE, Bruno CHERON. *Analysis of relaxing laser-induced plasmas by absorption spectroscopy: Toward a new quantitative diagnostic technique*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 7, 524-532, 2010.

Chapitre 3.

Analyse théorique de l'émission de plasmas LIBS

Si la LIBS n'en reste pas moins très largement expérimentale, les particularités physiques inédites des sources plasmas utilisées par cette méthode peuvent compliquer singulièrement le traitement des spectres et subséquemment l'analyse qui en résulte. Que ce soit du point de vue des bases de données de données atomiques (en premier lieu les coefficients d'Einstein pour la désexcitation spontanée A_{ki}), des élargissements et déplacements Stark (pour lesquels un effort significatif de déterminations expérimentales additionnelles serait le bienvenu), ou simplement pour la connaissance de l'opacité du plasma ou la prédiction des déviations par rapport à la situation d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL), l'expérience montre que généralement, l'usage de la Spectroscopie par Emission Optique (OES) ne peut se suffire à lui-même en LIBS.

Dans cette section, nous discuterons des particularités propres à l'émission des plasmas « froids » créés par ablation laser et détaillerons l'apport du travail de modélisation prédictive qu'on peut réaliser à leur sujet de façon à améliorer la méthode, la représentativité de sa mesure, ainsi si possible que sa précision.

1) Généralités physiques sur les plasmas LIBS

L'émission d'un plasma est une fonction **généralement** compliquée dépendant de plusieurs facteurs, appelés *paramètres du plasma*. En LIBS, lorsque ce dernier a besoin d'avoir une connaissance de l'état du plasma, l'expérimentateur relève principalement deux grandeurs clés : la densité électronique du plasma (d'ordinaire en cm^{-3} et notée n_e) et la **température d'excitation** de celui-ci (en électronvolts (eV) ou en Kelvins (K) et notée par abus de langage T_e (température électronique)). La dynamique ainsi que la valeur instantanée de ces deux paramètres peuvent être fortement dépendantes des conditions de génération du plasma (conditions d'ablation ici).

Surtout, ces dispositions influencent également fortement le transport de la radiation émise selon qu'il soit question de la présence ou non d'agrégats non émissifs au sein même du plasma. Pour ces deux raisons, il est important de rappeler succinctement les mécanismes de formation impliqués dans la génération de plasmas par ablation laser à des fluences modérées, ainsi que leurs propriétés respectives.

a) Mécanismes de génération du plasma

L'ablation laser représente un champ de recherche protéiforme recoupant des problématiques théoriques et pratiques spécifiques à des activités ayant trait à des sujets aussi divers que le dépôt de couches minces [1], la restauration d'oeuvres d'art et de monuments [2] la génération d'harmoniques X d'ordres élevés [3], l'étude des états exotiques de la matière comme la warm dense matter [4] ou la chimie analytique à travers les techniques couplées de spectrométrie optique (LA-ICP-MS ou LA-ICP-AES) permettant l'analyse directe des solides [5]. Cette science longtemps cantonnée à l'étude de la formation d'un plasma à la surface d'un matériau s'est même diversifiée pour toucher désormais le thème connexe et prometteur de la nanostructuration de matériaux tels que les diélectriques [6].

D'abord quelques mots sur les grandeurs d'importance pour distinguer les régimes d'ablation. Celles-ci s'ordonnent en deux groupes : les seuils de fluence et les temps caractéristiques d'ablation. Parlons tout d'abord des premières, que l'on peut rencontrer sous trois aspects, dans le cas d'une interaction à la surface d'un échantillon solide plongé dans un bain de gaz environnant (cas typique rencontré en LIBS), de la façon suivante :

- Seuil d'ablation du matériau (quelques $J.cm^{-2}$ en règle générale)
- Seuil de claquage du milieu environnant (généralement supérieur au précédent)
- En régime nanoseconde uniquement : Seuil de claquage de la « vapeur chaude » issue de la sublimation du matériau.

Ce système de classement peut avoir une grande importance en fonction de l'ordre des valeurs des seuils cités ci-dessus. Dans le cas d'une cible d'un matériau très difficile à ablater (contenant du carbone ou un autre élément de fort potentiel d'ionisation en grande quantité par exemple) dans une atmosphère d'air (à la fluence critique d'ablation inférieure), il devient alors possible de claquer uniquement dans l'air sans pour autant ablater le matériau.

D'un autre côté les mécanismes à l'œuvre dans l'ablation laser dépendent également des caractéristiques de l'impulsion, en particulier sa durée qu'il faut comparer aux temps caractéristiques du comportement des électrons dans le matériau [7]. Ces échelles de temps et leurs processus physiques associés sont détaillés dans la frise chronologique reportée ci-dessous. La différence fondamentale résidant entre les régimes femtoseconde et nanoseconde illustrée par le schéma de la Figure 3.1 consiste en la nature du couplage lumière – plasma.

Dans le premier cas, ce couplage ne se fait qu'à partir des électrons, seules espèces possédant des échelles de temps suffisamment courtes pour pouvoir voir leur énergie totale évoluer de manière quasi adiabatique par rapport à l'impulsion laser. En revanche, le transfert d'énergie des électrons « chauds » vers les ions « froids », la fragmentation de la matière (initiant l'état de plasma), et l'expansion rapide de celui-ci, sont temporellement entièrement découplés de l'impulsion initiale. La conséquence de cette dynamique la plus largement exploitée tient dans l'absence des effets thermiques en raison du couplage entre les électrons et le matériau qui fragmente très efficacement le matériau avant même la formation du plasma. Si le dépôt d'énergie est bien contrôlé, il s'ensuit alors une ablation très propre en termes de morphologie du cratère résiduel, et présentant beaucoup moins d'agrégats non émissifs qu'en nanoseconde.

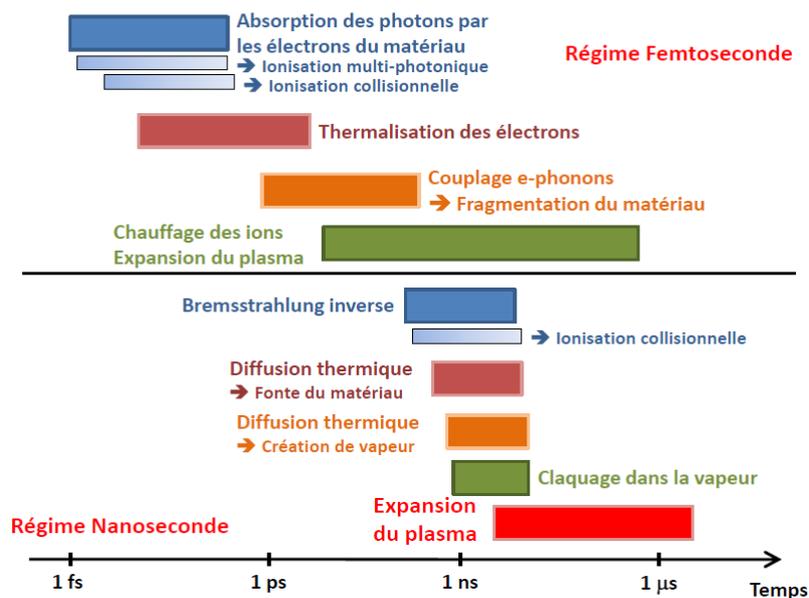


Figure 3.1 : Schéma récapitulant les différentes échelles de temps associées à l'ablation femtoseconde (haut de l'image) et nanoseconde (bas). On remarquera en particulier le grand découplage entre l'ionisation de la matière et sa fragmentation (création du plasma) en régime femtoseconde, et les processus physiques thermiques différents et simultanés impliqués dans l'ablation nanoseconde.

Ces différences dans la morphologie et dans l'efficacité d'ablation entre les régimes nanoseconde et femtoseconde s'expliquent principalement par l'importance très élevée de l'interaction laser-plasma dans l'ablation nanoseconde. Ce régime est tout d'abord caractérisé par des transitions de phase très importantes et sujettes à de nombreuses instabilités hydrodynamiques (phénomène connu sous le nom d' « explosion de phase » ([8], [9]) avant même la fin de la génération de l'essentiel du plasma, cette dernière intervenant lors de la phase de claquage dans la « vapeur » créée à partir du matériau. On comprend bien que ces instabilités, généralement difficiles à contrôler, pénalisent considérablement la reproductibilité du phénomène, et ce spécifiquement à basse fluence (près du seuil d'ablation [10]) en raison de l'importance très grande que joue la distribution de l'énergie déposée à la surface de l'échantillon (elle-même soumise à de petites fluctuations) dans la **dynamique d'expansion** du plasma.

b) Considérations sur la fragmentation du milieu

Plus spécifiquement dans le domaine de la LIBS Margetic et al. [11] ont souligné que la mesure quantitative du rapport Zn/Cu dans un échantillon de laiton était deux fois plus précise en régime ultracourt. Russo et al. [12] montrent par exemple qu'en régime femtoseconde à 800 nm, à faible fluence l'ablation est stœchiométrique pour la plupart des éléments contenus dans des verres, constatation qui se dégrade au-delà d'un seuil critique. Pareillement, Koch et al. [13] effectuent une comparaison directe de l'ablation nanoseconde et femtoseconde d'un alliage cuivre – zinc en changeant seulement la durée d'impulsion, tous paramètres égaux par ailleurs. Leurs résultats indiquent qu'à fluence modérée (2.5 J.cm^{-2}) l'aérosol femtoseconde a une composition comparable à celle du matériau analysé, ce qui n'est pas le cas en régime nanoseconde pour lequel le rapport Cu/Zn des particules est inférieur à celui du matériau massif de près de 30 %. En revanche la stœchiométrie des particules varie du simple au double selon leur taille. En régime femtoseconde néanmoins, plus de 95 % (en masse) des particules ont une dimension inférieure à 100 nm, et leur composition reflète bien celle de l'alliage, contrairement au régime nanoseconde, où la distribution de taille est bimodale, avec une distribution majoritaire centrée vers 15 nm et une autre moins

importante centrée vers 600 nm. Le comportement du fractionnement observé à fortes fluences est du même acabit que celui relevé par Russo.

Si l'effet de fractionnement est désormais bien connu en LIBS pour considérablement influencer l'émission de plasma, d'autres études [14] ont cependant souligné que pour peu qu'on veuille prendre garde à appliquer des fluences comparables (en $J.cm^{-2}$, dans la limite des possibilités de chaque type de laser), la durée d'impulsion n'a finalement que peu d'influence dans la dynamique temporelle des spectres LIBS. En revanche, les lasers femtoseconde délivrant usuellement bien moins d'énergie par pulse que les lasers nanoseconde, il en résulte néanmoins un plasma plus volumineux dans ce dernier cas, lumineux et donc plus facile à analyser en dépit de ses handicaps soulignés ci-dessus. C'est ce constat, conjugué à l'étude conduite par Sirven et al. [14] qui explique à l'heure actuelle la nette prédominance des lasers nanoseconde dans l'industrie de la LIBS.

c) Les paramètres physiques d'importance :

i) Le degré d'ionisation

Un des paramètres essentiels à connaître lors de la description des populations d'un plasma est le **degré d'ionisation** de celui-ci. Généralement noté α , sa formule est donnée par l'expression :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad \mathbf{1)}$$

Où n_e et n_n correspondent respectivement aux densités d'électrons libres et d'atomes neutres présents dans le plasma (cm^{-3}).

Celui-ci varie donc entre 0, représentant le cas limite du gaz chaud (plasma non ionisé), et 1 correspondant à un plasma ne comportant en son sein que des atomes ionisés. Ce paramètre dépend fortement d'autres paramètres du plasma, soit, en premier lieu, la température des espèces présentes dans ce milieu. Ces plasmas comportent des espèces ayant au maximum des températures associées à leurs collisions égales à 1-3 eV (aux instants auxquels ils sont habituellement utilisés).

Par voie de conséquence, les plasmas usuellement produits en LIBS ne sont pas totalement ionisés d'un point de vue atomique (on ne dépasse que rarement le stade de l'ion doublement ionisé) avec des valeurs typiques pour α de l'ordre de 10^{-3} à quelques 10^{-1} [15]. Ceci ne signifie pour autant pas que la population d'ions soit négligeable en terme d'impact sur la physique du problème, particulièrement durant les instant initiaux de formation du plasma, comme nous allons le voir.

En effet, à cela, il faut ajouter le caractère éphémère des plasmas créés par ablation laser (dont font parti ceux créés par LIBS), dont la durée de vie se mesure en général dans des conditions expérimentales usuelles (dans l'air à pression et température ambiante) en μs , qui font varier de plusieurs ordres de grandeurs en l'espace de quelques μs les valeurs de n_e et n_n , de $\sim 10^{20} cm^{-3}$ aux instants initiaux de formation du plasma vers $10^{14-16} cm^{-3}$ dans ses derniers instants d'émission. Entre ces instants, on remarque la relative stabilité du paramètre α au cours du temps [15], qui implique une forte concentration d'ions dans le milieu aux instants initiaux, et plus généralement un fort couplage entre les populations ioniques et neutres, qui justifie la prise en compte de la population ionique.

j) L'ionisation atomique moyenne :

Si le degré d'ionisation d'un plasma a l'avantage de montrer la corrélation entre les populations ioniques et neutres, il est néanmoins peu pratique car borné à 1 (ce qui est un inconvénient pour des plasmas de températures plus élevées) et surtout (ce qui est important pour la suite), il ne nous informe pas sur le degré d'ionisation prédominant d'une espèce et n'est pas accessible à l'expérience (par exemple en diffusion Thomson, cf. chapitre 4). C'est pourquoi on se réfère plutôt à un autre paramètre (noté Z) et habituellement appelé « **ionisation atomique moyenne du plasma** ». Sa formule est un dérivé de celle fournie ci-dessus, mais prends en compte les densités respectives des différents degrés d'ionisation de l'espèce incriminée :

$$Z = \frac{n_e}{n_n + \sum_i n_i} \quad \mathbf{2)}$$

Où n_i est la densité (en cm^{-3}) d'espèces présentes sous la forme d'ions i fois ionisés. Cette quantité qui présente l'avantage de pouvoir être extraite de spectres ioniques expérimentaux en Diffusion Thomson, est d'autant plus utile qu'elle peut être utilisée sur une très large gamme de paramètres plasmas sans perdre de sa généralité, ce qui est un avantage en LIBS notamment en raison de la contrainte évolutive imposée par la densité électronique (trois ordres de grandeur d'écart entre le début et la fin du plasma).

k) Températures d'espèces et densité d'électrons libres

Bien sûr, le paramètre d'ionisation du plasma n'étant qu'un aperçu de l'état local du plasma, il nous faut prendre en compte d'autres paramètres afin de conduire notre étude. En particulier, la dépendance théorique en température et densité électronique de α, Z est un aspect fondamental à souligner. Les paramètres Température (pas forcément unique selon les espèces) et Densité sont des critères de base à considérer pour un plasma et sont des paramètres qui influencent grandement la nature du régime établi dans le plasma, de par leur influence sur la physique descriptive du problème.

Pour s'en convaincre, il suffit de s'intéresser aux concepts de section efficace d'interaction entre particules et de taux caractéristiques de collision, très présents dans les problèmes de physique des plasmas (voir plus loin en section III.c)), et qui dépendent fortement de ces deux paramètres physiques. L'exemple fourni par l'expression générale du taux de collision électrons - ions illustre bien cette dépendance [16] :

$$v^{e/i} \approx 2.3 \cdot 10^{-1} n_i \lambda_{ei} Z^2 \mu^{3/2} T_i^{-3/2} \quad (\text{s}^{-1}) \quad \mathbf{3)}$$

Où : n_i est la densité d'ions (cm^{-3}), $\lambda_{ei} = \ln(\Lambda_{ei})$ est le logarithme coulombien (généralement de l'ordre de 10), Z est la charge du noyau, $\mu = m_i/m_p$ est la masse de l'ion en unités de masse de proton, et T_i est la température ionique en eV.

De manière générale, dans un plasma on constate que les différentes espèces de particules possèdent des températures souvent différentes. Le processus de thermalisation est en réalité un processus collisionnel à multiples échelles qui nécessite des collisions entre particules de même espèce pour établir une température au sein d'une population du plasma. Pour que les

températures de différentes populations s'équilibrent entre elles, il faut en outre que les collisions entre particules d'espèces différentes jouent également un rôle prépondérant. Dans un plasma, on observe principalement [17] :

- Une thermalisation très rapide (quelques fs) de la population électronique à la température T_e .
- Une thermalisation plus lente (de quelques ps à environ quelques ns) de la population ionique à la température T_i .
- Plus difficilement, on observe une thermalisation des photons à la température T_R , c'est-à-dire l'émission d'un spectre de type corps noir correspondant à une source à la température d'émissivité T_R .
- Les niveaux des ions et des neutres présentent **parfois** une organisation électronique interne s'établissant selon une température appelée température d'excitation T_{exc} .

Suivant les modèles considérés, ces températures sont plus ou moins simplement reliées entre elles. L'Équilibre Thermodynamique Local considère simplement que $T_e = T_i = T_{exc}$ tandis que l'équilibre collisionnel radiatif lie ces paramètres d'une façon nettement plus compliquée [18].

La densité électronique pour sa part constitue, nous l'avons déjà signalé, un paramètre de grande importance en physique des plasmas et exerce à un niveau encore plus considérable que la température une influence sur la physique régissant le plasma. D'un point de vue collisionnel, on peut comprendre aisément au vu de la précédente formule qu'une forte densité d'électrons libres ($10^{19-21} \text{ cm}^{-3}$) va influencer les valeurs de taux de collision entre particules de manière complètement différente que dans un plasma où la densité électronique libre est assez faible ($10^{14-16} \text{ cm}^{-3}$), et donc par extension le rapport que l'on peut attendre entre les processus collisionnels et les processus radiatifs [19].

Par ailleurs, la densité électronique possède également des conséquences en termes optiques pour le plasma. On observe ainsi souvent en spectroscopie des plasmas denses en électrons, une réponse non linéaire en n_e touchant l'intensité spectrale de certaines des raies émises par le plasma, particulièrement celles retombant sur les configurations fondamentales des espèces atomiques (neutres ou ions) du plasma. Plus spécifiquement la densité électronique influence également certains paramètres spectroscopiques des raies, tels que leur élargissement et leur décalage par effet Stark (élargissement de raie de type Lorentzien où les configurations responsables de la transition radiative voient leurs énergies varier en fonction du potentiel induit sur l'atome émetteur par les espèces chargées environnantes [20]). Ceci peut avoir son importance, notamment dans la spectroscopie LIBS où l'expérimentateur est tributaire des performances instrumentales (pouvoir de résolution) de son dispositif d'étude du plasma.

Tout problème de physique des plasmas fait nécessairement appel à un moment ou à un autre à des concepts découlant ou permettant l'obtention de ces paramètres, car ils permettent alors de caractériser le plasma tant d'un point de vue structurel qu'énergétique. Il peut être intéressant, notamment dans les cas de plasmas fortement inhomogènes et/ou non stationnaires de relier ces deux grandeurs. On a alors recours à des notions caractérisant ce type de problème telles que les

équations d'état $p = f(n_e, T_e)$. On a alors une relation de fermeture autorisant une analyse complète des phénomènes physiques présents dans le plasma.

Outre les paramètres physiques relatifs au degré d'ionisation du plasma particulièrement utiles dans les expériences traitant d'aspects fondamentaux du plasma, il est crucial de surtout retenir la relation d'égalité entre les différentes températures des espèces présentes au sein du plasma. C'est à cette seule condition que dans les méthodes sans étalonnage comme la CF-LIBS, on peut confondre température électronique, d'excitation et d'ionisation, et ainsi marier les différentes relations de Boltzmann et de Saha-Boltzmann entre elles de manière à conduire une analyse quantitative.

II) Principes généraux de spectroscopie des plasmas :

a) Typologies du rayonnement d'un plasma

Un plasma pris dans toute sa généralité est un milieu émissif complexe, capable d'émettre du rayonnement sous les formes les plus diverses. On peut distinguer plusieurs catégories d'émission suivant la nature de la source à l'origine du rayonnement mais seuls quelques types de radiation sont en réalité présents en proportion non négligeables dans les plasmas typiques de la LIBS.

D'un point de vue général, il existe plusieurs familles de transitions, c'est-à-dire de phénomènes souvent réversibles, mais exploités en LIBS uniquement pour leur côté émissif. C'est sous ce côté que nous nous bornerons à les décrire pour le moment :

- Transitions libres-libres :

D'ordinaire en physique des plasmas, les transitions libres-libres sont presque toujours interprétées comme provenant des électrons libres, et sont d'autant plus intenses que le plasma est chaud et dense. En particulier en LIBS, ces transitions sont particulièrement importantes durant les tout premiers instants du plasma puis décroissent graduellement jusqu'à devenir négligeable après quelques microsecondes. Dans cette catégorie, on trouve simplement le **Bremsstrahlung**, à savoir le rayonnement continu de freinage émanant des électrons libres, d'autres phénomènes tels que l'effet Čerenkov peuvent être classifiés dans cette catégorie, mais n'entrent pas en ligne de compte en LIBS.

- Transitions libres-liées :

Ces transitions correspondent à une capture d'un électron libre par le champ de potentiel d'un ion (ou d'une molécule chargée) puis à son inclusion dans la structure électronique du système résultant. L'émission résultante est alors directement liée à la différence d'énergie entre l'énergie initiale de l'électron dans le continuum et celle de l'orbitale finale où celui-ci se trouve à la fin du processus. Etant donné que les électrons ne peuvent être décrits d'un point de vue cinétique que par une distribution en vitesses, il existe toute une gamme d'énergies (donc de longueurs d'ondes résultantes) correspondant à la population libre (la plus faible étant l'énergie nulle d'un électron quasi statique). Il en résulte donc une émission très fortement marquée par un seuil : pour un niveau final donné, et distant énergétiquement du continuum d'une énergie ΔE_{mini} , toutes les transitions libres-liées seront amenées à émettre pour des longueurs d'ondes correspondant à $\Delta E \geq \Delta E_{\text{mini}}$, donnant au

spectre résultant l'apparence d'un front, décroissant vers les longueurs d'onde décroissantes.

Ce phénomène est typique du processus de **recombinaison radiative** ou bien d'émission X. Si nous ne sommes pas concernés par le second phénomène (le plasma étant trop froid et la longueur d'onde du laser générant le plasma trop grande pour arracher des électrons dans les couches internes des atomes), la recombinaison radiative, elle, pourrait l'être sous certaines conditions correspondant aux instants initiaux d'un plasma LIBS (ions fortement chargés en présence d'une importante densité électronique libre). Cependant, ce phénomène reste très minoritaire et est malgré tout très peu observé dans nos conditions expérimentales usuelles.

- Transitions liées-liées :

Ce sont les plus utilisées en LIBS. Il s'agit des transitions dipolaires électriques correspondant à la désexcitation d'un électron depuis un état lié d'un système atomique (niveau haut de la transition) vers un autre état lié d'énergie moindre (niveau bas). On peut ranger dans cette catégorie les **raies d'émission atomiques, ioniques et moléculaires**. Notons cependant dès à présent la particularité des raies moléculaires par rapport aux autres raies du même type, à savoir leur faculté à se présenter quasi systématiquement sous la forme de multiplets, superposés souvent de façon caractéristique à un front en émissivité comme présenté ci-dessous en Figure 3.2 pour les raies Swan de la molécule de C_2 [21].

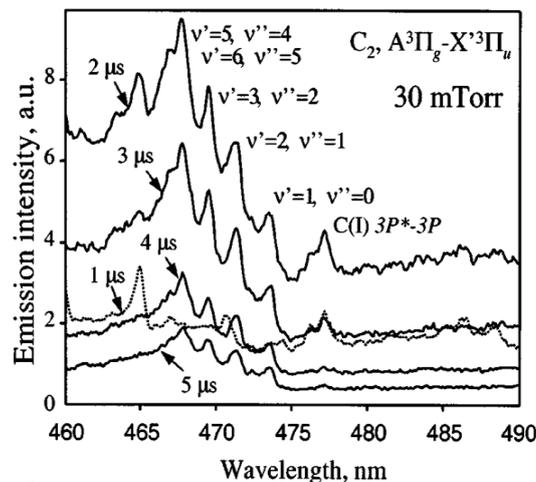


Figure 3.2 : Exemple de raies moléculaires de type « swan » de la molécule de C_2 prises à divers instants (en μ s) après la création d'un plasma de graphite dans une atmosphère d'azote de 30 mTorr avec un temps de porte de 1 μ s. Le pic en fréquences correspondant à une transition de nombres vibrationnels $v'=5$ et $v''=4$ est appelée *tête de bande*. Tiré de la référence [21].

Toutes les composantes surlignées en gras peuvent être présentes au sein d'un spectre LIBS mais possèdent des dynamiques temporelles différentes qui méritent d'être mentionnées. On a récapitulé leurs plages caractéristiques de présence, ainsi que leur importance respective dans le spectre total sous la forme du graphique 2.3 présenté page suivante (dans le cas d'un plasma créé à l'aide d'une impulsion nanoseconde)

La première constatation qui se dégage de ce schéma est que la nature de l'information récoltée ne sera pas la même, suivant le moment auquel on récolte l'émission du plasma, en raison de son caractère hautement transitoire. Cela peut rendre, en principe, difficile l'analyse de ce milieu pour

des temps d'accumulation longs devant les temps caractéristiques d'évolution des paramètres plasma car le spectre alors obtenu sera le mélange des différentes contributions dominantes ayant pu poindre durant cet intervalle.

Ce constat reste vrai dans une moindre mesure pour les temps d'exposition courts, en raison de la rareté des instants où seule une seule typologie spectrale est présente, situation qui n'a d'ailleurs qu'un intérêt limité, car il est souvent plus avantageux en spectroscopie des plasmas d'exploiter les différentes informations présentes dans la signature spectrale du plasma afin de les recouper pour obtenir plus de précision dans les mesures [22].

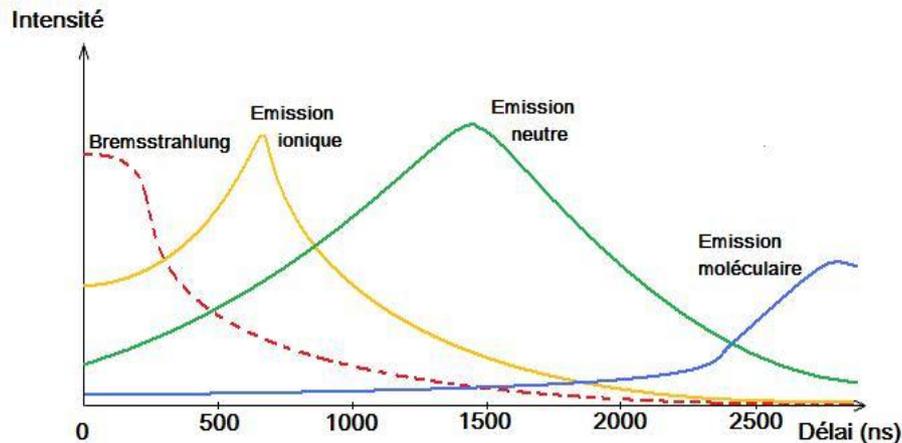


Figure 3.3 : Profils temporels (indicatifs en intensité) associés à une ablation laser nanoseconde à des fluences laser situés dans la gamme de quelques dizaines de GW.cm^{-2} .

b) Exploitation du rayonnement d'un plasma

En raison de leur prédominance temporelle et spectrale, la spectroscopie des plasmas LIBS consiste à analyser les empreintes caractéristiques d'essentiellement trois types d'émission : le Bremsstrahlung, les raies d'émission atomiques et ioniques, et enfin les bandes moléculaires. Leurs caractéristiques et principales méthodes d'exploitation peuvent être résumées de la façon suivante :

- Le Bremsstrahlung possède diverses propriétés intéressantes qui peuvent être exploitées afin d'élargir la gamme de diagnostics accessibles à l'expérimentateur. Comme nous l'avons exposé au chapitre 2 de ce manuscrit, lors que le Bremsstrahlung est présent, il est possible de se servir du fait que le plasma est quasi transparent aux longueurs d'ondes où ne se situe que ce dernier pour évaluer localement la transparence du plasma (ainsi que sa profondeur optique) aux longueurs d'ondes adjacentes, où des raies sont présentes.

La relation entre rayonnement continu et raies atomiques ou ioniques peut également être exploitée dans des diagnostics d'une grande richesse. Il est en effet également possible de déterminer la température d'un plasma de plusieurs façons au moyen du Bremsstrahlung. La première méthode utilisée consiste à ajuster localement l'émissivité théorique du Bremsstrahlung par rapport au spectre réellement obtenu et à déterminer la température électronique théorique pour laquelle les deux spectres coïncident.

Cette méthode simple sur le papier suppose néanmoins de connaître parfaitement ou bien de déterminer expérimentalement toutes les spécificités de son banc, depuis l'efficacité quantique des détecteurs utilisés jusqu'aux fonctions réponses de tous les instruments optiques composant la chaîne expérimentale, ce qui représente un investissement massif, en

pratique peu réalisé. La seconde méthode, plus répandue, consiste à effectuer le rapport localement entre l'aire d'une raie et celle du fond continu situé sous celle-ci. Cette méthode qui, de surcroît, a le mérite de pouvoir servir de diagnostic de l'ETL et de ne pas forcément nécessiter la prise en compte de la fonction réponse de l'appareillage, mérite d'être détaillée dans cette partie.

Connaissant l'intensité théorique d'une raie et celle du coefficient d'émission du fond continu et à la condition de postuler que $T_e = T_{ion}$, on peut alors écrire le rapport entre les deux contributions I_{mn} l'intensité d'une raie donnée et ε_{brems} celle du Bremsstrahlung.

Celui-ci s'écrit comme [23] :

$$\frac{I_{mn}}{\varepsilon_{brems}} = \left(\frac{h^4 3^{3/2} c^3}{256 \cdot k_B \cdot \pi^3 e^6} \right) \frac{A_{mn} \cdot g_m}{Z_{II}} \frac{\lambda}{T_e} \frac{\exp\left(\frac{E_{ion}}{k_B \cdot T_e}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B \cdot T_{exc}}\right)}{\left[\xi \left(1 - \exp\left(\frac{-hc}{\lambda \cdot k_B \cdot T_e}\right) \right) + G \cdot \exp\left(\frac{-hc}{\lambda \cdot k_B \cdot T_e}\right) \right]} \quad 4)$$

On voit bien à partir de cette équation, qu'il suffit de disposer de la mesure simultanée de T_{exc} et du rapport I/ε , pour pouvoir en déduire la température électronique du plasma. La précision de cette méthodologie est tributaire de la présence effective d'un continuum à la longueur d'onde considérée, et doit être donc être considérée avec circonspection pour les instants d'évolution du plasma éloignés dans le temps de sa génération initiale. Dans cette méthode, l'exploitation des raies atomiques et ioniques est usuellement considérée pour la détermination de la température d'excitation du milieu.

- Les raies d'émission atomique et ionique constituent la principale source d'information disponible en LIBS. On les détecte principalement sous la forme de transitions appartenant aux éléments neutres, une fois et deux fois ionisés, bien qu'il ait déjà été mis en évidence par d'autres méthodes et à des délais très brefs dans le cas de plasmas de tungstène induits par laser à des fluences proches de celles ici considérées, l'existence d'ions allant jusqu'à W^{6+} [24]. Ces structures que l'on ajuste généralement à des fins d'analyse à des profils de Voigt¹⁰ peuvent être associées à plusieurs paramètres physiques que nous mentionneront brièvement ici, mais dont l'importance sera rappelée dans les paragraphes consacrés à leur exploitation. Outre leur attribution élémentaire, les grandeurs les plus communément associées aux raies spectrales sont :

- a) Leur longueur d'onde théorique de détection (en nm ou en Å).
- b) Leur élargissement à mi-hauteur (désignée souvent par l'acronyme anglais FWHM, pour Full Width at Half Maximum, et exprimée en LIBS en picomètres (pm)).
- c) Leur décalage par rapport à la longueur d'onde théorique (en pm).
- d) Les niveaux atomiques entre lesquels s'effectue la transition, avec leurs énergies respectives par rapport au niveau fondamental (en eV ou en cm^{-1}).
- e) Le coefficient d'Einstein pour l'émission de la raie. Il est fréquemment associé sous la forme d'un produit (en s^{-1}) avec la dégénérescence du niveau haut (sans dimension).

On peut extraire des caractéristiques spectrales des raies un grand nombre d'informations utiles au diagnostic du plasma :

¹⁰ Produit de convolution d'un profil gaussien et d'un profil lorentzien.

- i) L'analyse directe des élargissements et décalages Stark des raies est très utilisée en LIBS pour déduire la densité électronique du plasma, en vertu de leur dépendance linéaire par rapport à cette dernière. Il suffit dès lors de disposer de l'élargissement (décalage) Stark observé pour une raie dans un plasma de densité connue, pour déduire la densité électronique recherchée [22]. Il faut néanmoins veiller du fait de la faible dépendance en température électronique à choisir une référence fondée sur un plasma exhibant une température électronique proche de celle du plasma LIBS considéré ([25]-[26]-[27]-[28]).
- ii) Il est également possible d'obtenir une estimation de la température d'excitation du plasma par le biais de la méthode du plan de Boltzmann ou de Saha-Boltzmann, en se basant sur les intensités intégrées (aires) des raies, associées aux grandeurs atomiques propres à chaque transition (niveaux d'énergie, coefficient d'Einstein). Cette méthode se base sur l'hypothèse simplificatrice d'équilibre thermodynamique local (ETL), détaillée plus loin dans ce chapitre.
- iii) La température d'ionisation du plasma est accessible à l'expérimentateur si celui-ci effectue le rapport d'intensités de raies appartenant au même élément, mais à des degrés d'ionisation différents. On utilise pour cela le formalisme introduit par l'équation de Saha et par l'équation de Boltzmann. Cette méthode repose donc également sur une hypothèse d'ETL.
- iv) D'autres paramètres tels que l'épaisseur optique du plasma (longueur caractéristique au bout de laquelle le photon est généralement réabsorbé) peuvent rentrer en ligne de compte. L'expérimentateur peut également se servir de l'information donnée par les raies pour évaluer la transparence du plasma, paramètre influençant souvent de façon majeure la qualité de la mesure effectuée.

Si ces raies se distinguent principalement par leur délai d'apparition caractéristique dans le spectre, leur morphologie permet également de séparer une raie neutre de celle appartenant à un degré d'ionisation plus élevé. Il est en effet important de souligner [20] que les raies neutres sont de forme asymétrique, là où leurs parentes issues d'éléments une ou deux fois ionisés peuvent être approximées avec une très bonne précision par des profils symétriques. Cette distinction est due à la sensibilité des atomes neutres à l'effet Stark dit « quadratique » dû à la présence d'ions à proximité immédiate de l'émetteur, et qui induisent un champ électrique stationnaire (à l'échelle des processus quantiques mis en jeu dans une transition radiative) dans lequel est plongé l'atome. Les ions n'étant pas sensibles à ce champ permanent, la contribution de l'effet Stark quadratique disparaît, et seul reste la contribution de l'effet Stark instantané et dû aux seuls électrons (également présent pour les atomes neutres), qui élargit la raie de façon symétrique. Comme souligné par Konjevic [20], cet élément peut s'avérer d'une grande importance pour la précision de la détermination des paramètres plasmas, car celle-ci peut parfois se baser sur des données obtenues dans des publications où un profil symétrique est appliqué à des raies appartenant à des éléments neutres pour en extraire leurs caractéristiques principales. Il en résulte alors des erreurs systématiques dans l'appréciation de ces paramètres, qui peut alors compromettre la précision d'un diagnostic basé sur ces transitions [29].

La spectroscopie d'émission optique via l'analyse de raies peut fournir nombre d'informations sur la nature du plasma. Cependant un nombre minimum de précautions doit être respecté avant d'exploiter le signal acquis. Un cahier des charges strict se doit donc d'être respecté, sous peine de voir la pertinence de l'exploitation remise en question ([30], [31]). Dans le but d'illustrer les leviers sur lesquels peut agir l'expérimentateur en LIBS de façon à potentiellement améliorer la qualité de

son diagnostic, il apparaît donc utile de détailler les phénomènes physiques limitatifs touchant l'émission atomique émanant d'un plasma.

Premier en ordre d'importance, le phénomène d'auto-absorption constitue, avec sa variante extrême le phénomène d'auto réversion de raie, l'un des handicaps majeurs de la spectroscopie optique sur plasmas induits par laser. Une interprétation corpusculaire de la lumière émise par le plasma permet de comprendre aisément de quoi il retourne. Lorsqu'une source quelconque émet un photon, celui-ci est émis dans le milieu environnant et émerge très vite hors du plasma si l'on considère ce milieu comme transparent. Nous avons déjà souligné qu'aux longueurs d'ondes concernées par des transitions radiatives intenses, ce constat n'était généralement pas vérifié. Un photon émis par un atome (ou ion) excité va donc avoir une probabilité non nulle d'être réabsorbé sur son trajet d'échappement du plasma.

Cette probabilité est particulièrement élevée (liée à la section efficace d'absorption) si la lumière arrive aux abords immédiats d'un atome susceptible d'émettre la même transition que celle véhiculée par le photon, si bien qu'on considère généralement ce processus comme dominant dans l'atténuation de la radiation du plasma. Dans cette configuration, le photon ne pourra être absorbé que si l'atome ciblé n'est pas lui-même excité, i.e. s'il se trouve déjà sur le niveau bas de la transition. On voit bien dès lors que si dans le plasma un grand nombre d'atomes se trouvent au niveau bas concerné par une raie particulière, l'émission totale des photons concernés se trouvera amoindrie par rapport au cas théorique (et systématiquement recherché) où tous ceux-ci s'échapperaient du milieu plasmatique. Comme la source de la radiation est de la même nature que l'absorbeur, on comprend dès lors bien pourquoi on parle d'auto-absorption.

Ce phénomène s'illustre généralement par une saturation du signal au fur et à mesure que la concentration d'un élément donné augmente, et touche prioritairement les raies de résonance (raies dont le niveau bas de la transition correspond au fondamental ou à un niveau métastable fortement peuplé). Dans un premier temps, la raie incriminée conserve un profil similaire à celle d'une raie non perturbée, mais s'élargit à mesure que l'absorption du centre de la raie devient importante comparativement par rapport à celle de la radiation émise sur les côtés de celle-ci, jusqu'à pouvoir observer lorsque l'effet devient très important, un profil « top-hat » (en chapeau melon) de la raie.

Enfin, dans le cas de plasmas très inhomogènes (comme en LIBS), la réabsorption peut se faire de façon non locale et c'est alors une zone éloignée du plasma (généralement plus froide) qui est la cause de la diminution de l'intensité émise. Dans ce cas, l'émission au centre de la raie correspond à l'émission du corps noir associée à la température de la partie « froide » du plasma. Cette émission étant plus faible que celle de la partie chaude du plasma, on observe un creusement dans la raie, distinctif du phénomène d'inversion de raie.

La Figure 3.4 présentée ci-dessous est un récapitulatif illustrant les degrés d'importance de cette manifestation [17]. Un exemple d'inversion de raie, pour le cas « pathologique » du doublet du sodium est également présenté en Figure 3.5, ainsi qu'une situation plus subtile dans le cas d'un alliage métallique, dans lequel la vigilance est de rigueur, en Figure 3.6.

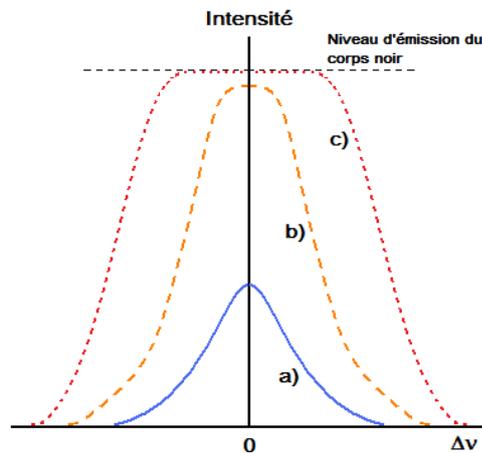


Figure 3.4 : Figure adaptée de la page 253 de [17] décrivant les effets croissants du phénomène d'auto-absorption sur le profil d'une raie. Partant d'un plasma optiquement fin permettant d'observer un profil de raie « normal » (a), on observe un élargissement progressif de ce dernier (b), avant d'aboutir à une saturation de la raie au niveau d'émissivité d'un corps noir situé à une température caractéristique, qu'il est possible de déterminer dans le cas d'expériences spectralement calibrées.

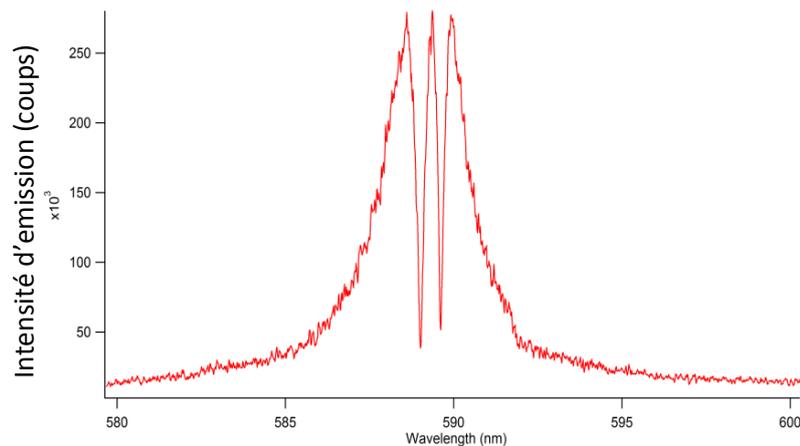


Figure 3.5 : Dans le cas d'un plasma laser inhomogène en comme en LIBS, les raies très auto-absorbées peuvent en outre subir un phénomène d'auto-réversion¹¹. C'est par exemple le cas du doublet de Na I à 589 et 589,6 nm dans un spectre de NaCl pris à un délai de 1 μ s et un temps de porte de 230 μ s.

On mentionnera également que l'impact de l'auto-absorption sur la croissance du signal en fonction de la concentration se manifeste par la transition entre une croissance linéaire de l'absorbance du plasma en fonction de la concentration en analyte dans un plasma non encore optiquement épais et une relation dépendant de la racine carrée de la concentration en espèces dans la zone où le milieu devient très auto-absorbant [32]. Cette propriété peut être exploitée pour des échantillons de même matrice comportant des impuretés en concentrations croissantes, de manière à déterminer à partir de quelle valeur il n'est plus recommandable d'utiliser une raie donnée.

¹¹ L'auto-réversion est un phénomène propre aux plasmas inhomogènes en température pour lequel les photons émis par une transition résonnante dans une portion centrale du plasma vont ensuite être réabsorbés dans la périphérie plus froide du panache. Il s'ensuit une saturation au niveau du corps noir correspondant à la température des couches externes du plasma, et donc un creusement de la raie.

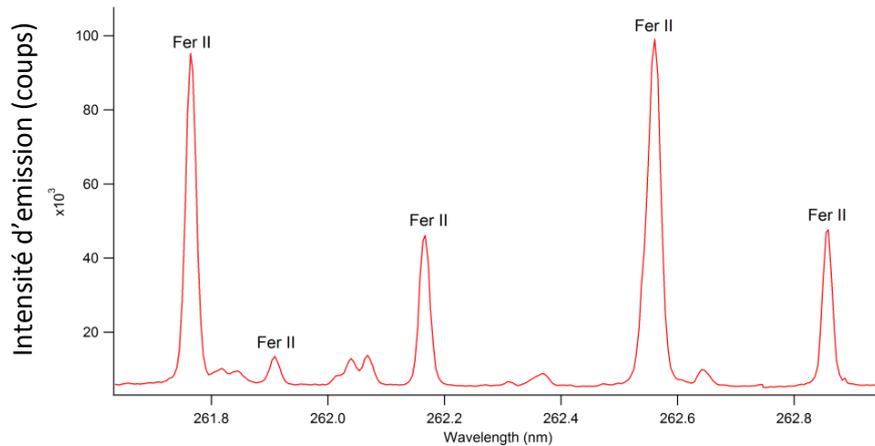


Figure 3.6 : Spectre d'acier obtenu par intégration du signal LIBS issu de 1000 tirs lasers suivant un délai de 1,5 μ s et 300 ns de temps d'accumulation. On détecte un possible phénomène d'auto-absorption par le relevé des largeurs à mi-hauteur de raies contenues dans un intervalle spectral limité. Ici la raie de fer II à 262,56 nm semble suspecte avec un élargissement spectral de l'ordre de 40 pm, contre 27 pm pour toutes les autres transitions.

Si dans les cas extrêmes il est aisé de détecter l'auto-absorption, ce travail devient singulièrement plus compliqué dans les circonstances où cet effet est moindre. Cette tâche est néanmoins fondamentale que ce soit pour recommander l'utilisation de raies peu touchées par le phénomène, soit pour exclure du traitement des spectres les raies trop sévèrement atteintes par l'auto-absorption (ce qui est particulièrement le cas pour les analyses menées en spectroscopie LIBS sans calibration [30], cf. chapitre 2). Plusieurs méthodes s'offrent à l'expérimentateur pour identifier la signature de l'auto-absorption ainsi que pour corriger ses effets par l'exemple le cas de la méthode de Gouy.

De moindre pouvoir perturbateur, l'effet issu de l'inhomogénéité de l'émission constitue néanmoins la deuxième problématique majeure pour la justesse de la mesure LIBS. Les plasmas LIBS possèdent en effet (comme la quasi-totalité des plasmas induits par laser) la caractéristique de receler en leur sein, du fait de leur très grande hétérogénéité en température et densité électronique, des conditions d'excitation extrêmement variées. Pour s'en rendre compte, on peut s'inspirer des études déjà publiées au sujet des plasmas LIBS induits sur des cibles de métaux et dont un exemple est reproduit ci-dessous en Figure 3.7 [33].

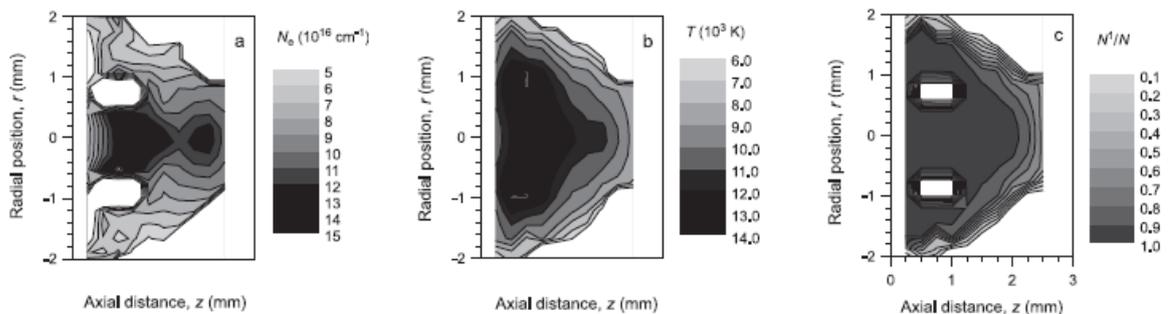


Figure 3.7 : Figure tirée de [33], présentant la distribution de densité électronique (a), de température électronique (b) et de fraction d'ionisation (c) dans un plasma induit par laser tel que vu dans une acquisition avec comme paramètres $T_{\text{porte}} = 3 \mu$ s et $T_{\text{délai}} = 500$ ns.

Les forts gradients présents à l'intérieur du milieu font qu'en cas de collecte de spectres intégrés, une même ligne de visée du plasma peut contenir des portions de plasma aux caractéristiques émissives très différentes. On a vu en effet que la largeur des raies ainsi que leur décalage par rapport à leur longueur d'onde théorique dépendent de n_e et T_e . C'est aussi le cas de l'intensité absolue (intégrée) de celles-ci. Une raie peut donc très vite voir son profil être la résultante d'une superposition de raies plus ou moins décalées et plus ou moins intenses, avec pour résultat une forme asymétrique caractéristique présentée ci-dessous en Figure 3.8 pour exemple, dans le cas de raies du fer obtenues par le biais d'un spectre d'échantillon de pyrite de fer (FeS_2).

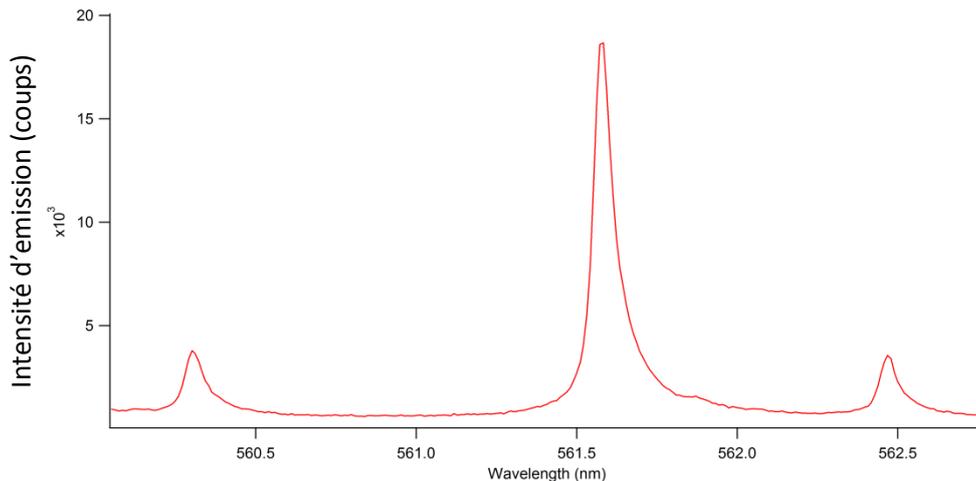


Figure 3.8 : Illustration de la déformation de raies de fer I dues à l'inhomogénéité du plasma.

Il est extrêmement difficile de quantifier le degré d'importance de cet effet surtout pour les transitions issues d'éléments neutres, par essence asymétriques et notamment tant que le degré d'inhomogénéité d'un plasma ne pourra pas être maîtrisé de façon prédictible (considération encore largement non assurée en ablation laser). Nous discuterons dans la conclusion de ce travail si un choix de raies correctement effectué permet généralement de réduire l'effet à sa portion congrue.

- Les raies moléculaires sont plus rarement rencontrées dans les spectres LIBS. Leur signature n'apparaît que tardivement lorsque la température du plasma autorise l'occurrence de phénomènes associatifs d'espèces. Ces signaux permettent de remonter à la température rotationnelle du plasma, fréquentée nommée « température du gaz » ([15], [21]) par le biais d'une méthode équivalente à celle des graphiques de Boltzmann, présentée dans la section suivante.

c) Analyse de méthodes communes de traitement du signal en CF-LIBS

L'analyse LIBS sans calibration repose sur deux piliers complémentaires : les méthodes d'extraction des paramètres plasma qui permettent de réaliser le calcul des concentrations, et les bases de données qui permettent à ces procédures de fonctionner. Si les secondes ont déjà été abordées par ailleurs, il reste néanmoins à souligner les éventuels handicaps qui peuvent venir impacter la mesure de mesures canoniques de paramètres fondamentaux en CF-LIBS : n_e et T_e .

i) Graphes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann :

Les graphes de Boltzmann ont vu leur principe décrit par ailleurs aux chapitres 1-2. Nous ne reviendrons donc pas sur leur formulation, mais cette section aura pour but de principalement introduire les principaux effets déjà recensés dans la littérature pouvant expliquer l'origine des erreurs générées dans les procédures utilisant des graphiques de Boltzmann comme la CF-LIBS. On recense majoritairement quatre types de causes de déviation pouvant expliquer ces imperfections :

- L'ETL n'est pas assuré dans le plasma :

Cette phrase signifie que tous les niveaux liés des particules lourdes présentes dans le plasma (atomes et/ou ions) n'obéissent pas dans leur intégralité à une distribution régie par la loi de Maxwell-Boltzmann. Il peut néanmoins exister, comme souligné dans la plupart des monographies dédiées au sujet [19], une situation dans laquelle seule une partie des niveaux peut être soumise à une statistique de Boltzmann. Pour des raisons que nous verrons plus loin, on sait que ces niveaux correspondent à des états liés situés à des énergies hautes. Connaissant cette propriété, il est alors possible de sélectionner uniquement les raies issues de ce type de niveau pour construire une droite de Boltzmann prédisant avec justesse une température représentative de celle caractérisant les électrons du plasma ([101], [102]).

Pendant cette situation reste très discutée dans le cas particulier de la LIBS. Castle et al. notent par exemple des rapports de raies caractéristiques selon eux d'un état radiatif non situé à l'ETL dans le cas d'un échantillon de plomb ablaté à pression atmosphérique par un laser Nd : YAG à 1064 nm [97].

De plus, pour remplir les conditions de la CF-LIBS, méthode permettant de remonter à **la densité totale d'un élément**, l'ETL est généralement utilisé pour effectuer une régression de la droite de Boltzmann obtenue dans le graphe éponyme et à noter son interception avec l'axe vertical. L'ordonnée obtenue correspond par conséquent à une densité atomique incluant la densité du niveau fondamental et des premiers états excités, unanimement considérés comme les états plus exigeants en termes de conditions nécessaires à leur suivi de l'ETL. Une sur-estimation (ou alternativement une sous-estimation) de ces niveaux moins proche de l'équilibre que leurs suivants en énergie conduira tout de même à une erreur d'appréciation, ainsi que le notent Tognoni et al. dans leur récente revue sur la CF-LIBS [96].

- L'émission du plasma est intégrée en espace :

Le plasma LIBS étant fortement inhomogène, un graphique de Boltzmann devrait être réalisé en théorie à partir de l'émissivité d'une portion spatialement sélectionnée du plasma, et ayant de surcroît bénéficié d'une inversion d'Abel, afin de prendre en compte que le rayonnement du plasma est en réalité la somme des rayonnements de plusieurs portions du milieu, ce dernier étant de symétrie cylindrique.

Dans la pratique, ce traitement alourdit considérablement le diagnostic, de telle sorte que les expérimentateurs cherchent plutôt à obtenir avant tout un plasma le plus uniforme possible, de manière à s'affranchir de cette obligation [34]. Il est néanmoins de plus en plus fortement recommandé d'extraire les émissivités locales d'un spectre intégré spatialement. Konjevic et al. [103] montrent en effet qu'indépendamment de toute hypothèse sur l'ETL, la température dérivée d'une émission spatialement intégrée peut aboutir à obtenir des droites de Boltzmann avec des coefficients de corrélation très bons ($R^2 > 0,98$), mais affichant une température allant parfois jusqu'à être dénuée de toute réalité en regard de la température du plasma.

Cette remarque va dans le sens des conclusions d'Aguilera et al. [33] qui soulignent que la répartition des degrés d'ionisation successifs d'un élément (le fer dans leur exemple, sous forme de fer neutre ou une fois ionisé) étant spatialement différente, on peut aboutir au final à n'obtenir qu'une température apparente et différente pour chaque degré d'ionisation.

- L'émission est intégrée en temps :

De manière analogue, la performance du graphe de Boltzmann est d'autant plus importante et la température dérivée d'autant plus représentative du plasma, que cette dernière est obtenue par le biais d'une prise de vue courte dans le temps. Les travaux de Ciucci et al. préconisant à l'inverse l'utilisation de prises de vues longues, voire possiblement semi-infinies en temps [35], on peut raisonnablement se questionner sur l'aspect de la représentativité d'une mesure pareillement intégrée temporellement durant l'évolution d'un milieu aussi transitoire qu'un panache d'ablation. Quelles conséquences cette dernière approximation fait elle encourir aux résultats d'une mesure en CF-LIBS ?

- Les données atomiques disponibles sont peu précises :

Cet aspect est souvent évoqué dans la littérature, et est détaillé par Tognoni et al. dans leur état de l'art de la spectroscopie CF-LIBS [96]. Il est ici facile de comprendre qu'une méthode de mesure de température basée sur un placement de points d'abscisse E_i l'énergie absolue du niveau supérieur de la raie (eV), et d'ordonnée $\ln(I_{ki} \cdot \lambda / g A_{ki})$ avec I_{ki} l'intensité intégrée de la raie, λ sa longueur d'onde (nm), g la dégénérescence du niveau supérieur et A_{ki} le coefficient d'Einstein de la raie pour l'émission spontanée, dépendra fortement de la précision qu'on peut attribuer aux différents paramètres spectroscopiques (notamment les coefficients A_{ki}).

Cet aspect est en conséquence souvent invoqué lors de désaccords marqués entre les résultats indiqués par un graphe de Boltzmann, et une méthode permettant de dériver indépendamment une température du plasma. Au-delà du seul listing de ces possibles complications, on comprend bien qu'il serait intéressant de pouvoir avoir une idée des ordres de grandeur pouvant peser sur l'imprécision de cette méthode, et de formuler des dérivatifs susceptibles de réduire autant que possible ces effets. Dans le but d'établir un premier cahier des charges permettant à la méthode CF-LIBS d'améliorer sensiblement son efficacité, nous formulerons des débuts de réponse à ces interrogations dans le présent chapitre de thèse ainsi que son suivant.

j) Élargissement et décalage Stark des raies :

Si ces deux méthodes permettent d'extraire du spectre la température d'excitation du plasma, il n'en va pas de même pour la déduction de la densité électronique qui s'effectue à l'aide de l'élargissement d'une ou de plusieurs raies du spectre. L'hypothèse généralement formulée à l'occasion de ce diagnostic est que l'effet Stark est la principale contribution à l'élargissement d'une transition. Plusieurs autres effets participent en réalité à ce phénomène (élargissement naturel, doppler (dû à la température du milieu), Van der Waals, ou résonnant (dus aux collisions avec les atomes neutres du milieu)), mais à pression atmosphérique et dans les conditions rencontrées en LIBS, il a été démontré [40] que cette approximation était tout à fait justifiée. Seul le cas de certains plasmas LIBS générés à très basse pression doit faire l'objet de plus de précautions [41].

Pour effectuer ce diagnostic, une raie isolée et la plus optiquement fine possible devrait être un critère de choix. L'élargissement à mi-hauteur de l'émission considérée est alors le reflet de la valeur de la densité électronique du milieu suivant la relation suivante :

$$w_{raie} \approx [1 + 1.75A \cdot (1 - 0.75R)] \times w \times \frac{n_e}{n_{e,0}} \quad 5)$$

Où w_{raie} est l'élargissement de la raie, A est le paramètre d'impact ionique de celle-ci, et w son élargissement pour une densité électronique de référence ($n_{e,0} = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dans le cas de transitions neutres, et 10^{17} cm^{-3} dans le cas de transitions ioniques), et R le rapport entre la distance moyenne inter-ionique et la longueur de Debye.

L'évolution de w_{raie} étant linéaire dans les conditions d'application de cette formule (à savoir un paramètre d'impact ionique inférieur ou égal à 0,5, et un rapport R inférieur ou égal à 0,8), on peut alors déduire des valeurs théoriques tabulées, la densité électronique n_e du plasma LIBS étudié. La précision sur la valeur de n_e de cette méthode est généralement annoncée comme étant de l'ordre de 20 % [42], sauf pour les raies issus d'atomes hydrogénéoïdes et héliumoïdes pour lesquelles une précision supérieure de détermination peut être rencontrée (jusqu'à 5 % d'erreur relative dans le cas de la raie H_β de l'hydrogène par exemple).

Cette erreur peut provenir tout autant de l'incertitude relevée sur le spectre expérimental que d'autres effets plus difficiles à quantifier telle que la faible dépendance de l'élargissement Stark, généralement négligée, par rapport à la température électronique du plasma. Il conviendrait donc en pratique lors de l'utilisation d'une base de donnée d'élargissements Stark ([25]-[28], [43]) de prendre également en compte la différence entre les températures électroniques du plasma de référence et celle de celui sondé.

Dans un nombre croissant de publications [44], la raie de Balmer H_α à 656,3 nm de l'hydrogène est utilisée en raison de son très bon rapport signal sur bruit, de son très fort élargissement Stark qui la rend aisée à mesurer, et de la très bonne connaissance théorique dont elle bénéficie, qui en font une raie de choix pour ce type de diagnostic. Cependant l'hydrogène pouvant parfois être très abondant dans l'échantillon investigué, il peut arriver que l'élargissement de cette raie soit également dû à la signature de phénomènes physiques que l'effet Stark seul ne peut permettre de prendre en compte [45].

Dans ce cas, ou dans le cas où la raie H_α est fortement interférée par des raies issues d'autres éléments de la matrice, le choix d'une raie située plus haut dans la série de Balmer comme H_β peut être une solution, à condition de bénéficier de conditions d'ablation et d'observation favorables

(forte fluence sur l'échantillon, bon rapport signal sur bruit dans la zone de la raie à 486,1 nm, pas d'interférences). Le cas échéant, d'autres raies ont pu être utilisées grâce à des données disponibles dans plusieurs banques de données (cf. plus haut), malheureusement encore aujourd'hui très incomplètes.

Soulignons pour finir qu'il est parfois plus aisé de se baser sur le décalage Stark, du au champ électrique quasi statique généré par l'environnement ionique des particules, et très présent sur les raies des éléments neutres [22]. On peut obtenir alors à l'aide d'une méthode similaire à celle décrite ci-dessus, la densité électronique du plasma et la comparer avec les résultats obtenus pour des études d'élargissements de raies pour minimiser l'incertitude sur la mesure de celle-ci.

III) Techniques de modélisation de l'émissivité d'un plasma

a) Les modèles Collisionnels-Radiatifs et leur application au LIBS :

A l'image d'un nombre considérable d'autres domaines scientifiques, les techniques expérimentales de spectroscopie d'émission optique sur plasmas ne sauraient se départir de leurs pendants théoriques de façon à contribuer à l'amélioration de ces derniers et à exploiter en retour la compréhension accrue des phénomènes physiques du plasma que ceux-ci engendrent.

Nous avons vu, dans l'entame de ce chapitre notamment, que l'usage des graphiques de Boltzmann et Saha-Boltzmann ne manquait pas de soulever des questions dont la réponse ne peut pas être adressée de façon triviale. C'est dans cette optique que la notion de simulation de l'émission d'un plasma prend tout son sens, en permettant de réaliser un grand nombre d'expériences « virtuelles » traitant spécifiquement de cette question.

En physique des plasmas, parler de modélisation de l'émission du milieu revient à faire des hypothèses sur l'état thermodynamique des particules présentes au sein de celui-ci. Ce point sera détaillé plus avant dans la suite du manuscrit, mais permet d'ores et déjà d'effectuer une classification sommaire des méthodes décrites dans cette section. Le lecteur intéressé par ce point particulier pourra se référer en complément, au récent et bien documenté état de l'art de Gornushkin et al. [46] sur le sujet de la modélisation de l'émission de plasmas induits par laser à faible et moyenne fluence.

On peut citer d'emblée les techniques de modélisation « ad hoc » par apprentissage qui forment le corpus de méthodes le plus utilisé à l'heure actuelle en LIBS. Ces dernières ont toutes comme distinction le fait de reposer sur un algorithme possédant la double particularité de ne pas prendre en compte dans leur formulation la physique du problème, et de nécessiter en préalable à toute modélisation un nombre de spectres minimal constituant la base d'apprentissage du modèle. Cette base d'apprentissage est généralement constituée par des spectres LIBS bruts obtenus dans des conditions similaires mais pour un grand nombre d'échantillons de matrices différentes. On trouve notamment dans cette famille les algorithmes de création de spectres par réseau de neurones ([47], [48]). On préconise généralement ces dernières dans le cas de plasmas très complexes (plusieurs dizaines d'éléments présents dans le substrat), pour lesquels la physique n'est pas complètement connue comme dans le cas de sols pollués.

Pour les plasmas de plus simple composition, on peut alors opter pour des techniques de modélisation spectrale que l'on peut classifier suivant les hypothèses faites sur la statistique des niveaux atomiques. La pratique la plus courante consiste à faire l'hypothèse de l'Equilibre

Thermodynamique Local (ETL) pour toutes les espèces du plasma et à modéliser le spectre en sortie en fonction des deux paramètres n_e et T_e à l'aide des émissivités pour les raies et des équations de Boltzmann et de Saha-Boltzmann. La physique des raies d'émission optique peut être raffinée en incluant les problèmes de transparence du plasma (dans ce cas apparaît un troisième paramètre « ajustable », l'épaisseur optique l du plasma) et de réabsorption de radiation [49].

Enfin, il est possible de s'extraire de l'hypothèse d'ETL de façon à répondre aux questionnements concernant la validité de cette hypothèse. Ce type de modèle, désigné par l'appellation Collisionnel-Radiatif, est généralement plus complexe, et nécessite un nombre de données beaucoup plus exigeant de façon à livrer ses résultats prédictifs. C'est pour cette raison qu'il est à l'heure actuelle encore exclusivement cantonné à des publications adressant des problématiques fondamentales, aussi bien dans le cas des plasmas dits « froids » ([50] – [51]), que ceux de fusion ([52]-[53]) pour lesquels diverses variantes existent.

La spectroscopie des plasmas doit beaucoup de ses succès et de son développement récent, autant aux évolutions des techniques d'instrumentation qu'aux avancées du formalisme des modèles Collisionnels-Radiatifs (abrévés sous la forme de l'acronyme CR) qui à fourni à ces premières un socle théorique permettant aux chercheurs de valider dans cette discipline une approche scientifique couplant théorie et validation expérimentale des résultats.

Le développement de cette science est récent, et n'a réellement commencé à s'épanouir, qu'une fois les bases de la toute jeune (à l'époque) mécanique quantique et celles de la thermodynamique statistique solidement ancrées dans la communauté scientifique. Les premiers modèles permettant de prévoir les populations électroniques d'ions présents dans des plasmas, ainsi que les taux qui leur étaient associés ne tardèrent pas à voir le jour après la fin de la seconde guerre mondiale. Ainsi l'équilibre coronal (détaillé plus loin dans cette section), proposé pour la première fois en 1948 par Wolley et Allen [54] est il un prototype des modèles de cinétique électronique où l'on retrouve un couplage entre les populations électroniques et les taux des processus physiques les peuplant.

L'émergence des théories les plus générales décrivant les processus collisionnels-radiatifs dans les plasmas date des débuts de la démocratisation des moyens informatiques dans les laboratoires (voir la publication originale de Bates, Kingston & Mac Whirter [55]). L'augmentation notable des performances de l'outil informatique permis parallèlement de pouvoir diagnostiquer des expériences utilisant des plasmas plus froids que ceux habituellement rencontrés en fusion thermonucléaire et comportant en leur sein des ions incomplètement ionisés, beaucoup plus délicats à traiter que leurs pendants hydrogénéoïdes.

Cette situation pris une nouvelle ampleur dès l'orée des années 1990 avec la démocratisation de sources lasers plus courtes (nanoseconde puis femtoseconde dès le milieu des années 1990) permettant d'obtenir aisément des fluences beaucoup plus élevées qu'auparavant ; auquel il faut ajouter les progrès spectaculaires de l'électronique et des techniques de détection permettant de réduire toujours plus les fenêtres de détection spatiales et temporelles des instruments de mesure. Le regain d'intérêt qu'a connu la thématique de la spectroscopie LIBS à la fin des années 90 a également permis à la communauté des plasmiciens de pénétrer les thématiques autrefois dévolues aux seuls spectroscopistes. Depuis le début des années 2000, le débat sur la problématique du LTE en

LIBS [35] a déjà permis à plusieurs équipes de recherche de se positionner sur la question ([56], [57]), même si le débat pour le moment reste ouvert.

Le regain d'intérêt pour les modèles Collisionnels-Radiatifs dans le domaine des plasmas froids peut s'expliquer par plusieurs facteurs. De prime abord, il convient de mentionner l'émergence des techniques d'analyse sans calibration qui postulent presque toutes, l'existence de l'ETL au sein du plasma analysé, dans les conditions expérimentales proposées. L'imposition de l'ETL étant indispensable pour la validité de ces méthodes, il en a naturellement découlé un nombre significatif d'études, tant expérimentales que théoriques à ce sujet.

D'un point de vue théorique, le modèle « Collisionnel-Radiatif » étant une formulation générale des processus atomiques dans les plasmas, celui-ci permet de répondre à plusieurs questions que ne peuvent pas traiter les autres modèles théoriques. En premier lieu, ne faisant pas l'hypothèse de l'ETL, celui-ci est tout particulièrement adapté pour prédire les conditions expérimentales (généralement caractérisées par les valeurs du couple (n_e, T_e)) défavorables à l'imposition de l'ETL. Dans les configurations favorables à l'ETL, le modèle CR se comporte comme un modèle d'émission classique.

Dans un second temps, le modèle CR permet de quantifier l'amplitude de l'écart à l'ETL observée via la connaissance des facteurs b_i , rapport des populations hors équilibre sur les populations correspondant à une situation à l'équilibre. Il est en effet possible, quel que soit l'état du plasma d'imposer artificiellement l'ETL et ainsi de comparer les populations inférées avec ou sans imposition. Cette connaissance a ainsi un impact direct sur le spectre observé puisque les diverses populations des niveaux excités entrent de façon proportionnelle dans le calcul de l'émissivité des transitions rayonnées par un plasma.

En dépit de la complexité de sa mise en œuvre, la polyvalence et l'adaptabilité de cette configuration nous ont conduits à mettre en œuvre cette approche dans ce travail de thèse, avec pour objectif d'établir un cahier des charges aussi précis que possible d'utilisation de spectres LIBS, qui puisse contribuer à aider l'utilisateur final à discerner le régime le plus favorable à l'analyse quantitative. La seconde partie de cet aspect du travail de thèse s'efforcera d'apporter quelques éléments afin de répondre quant à la possibilité théorique d'une analyse quantitative de haute précision en LIBS.

Les processus physiques à prendre en compte :

Comme indiqué en préambule de ce chapitre, s'il existe effectivement une approche collisionnelle radiative unifiant toutes les approches historiquement envisagées par la communauté des plasmiciens, il n'est pas non plus parfois nécessaire de requérir une analyse extrêmement fine des processus de collision et d'émission au sein du plasma. Cette approche étant plus compliquée à mettre en place que ses homologues et extrêmement coûteuse en temps, il est préférable dans le cas d'applications ne requérant que des informations « grossières » sur l'état radiatif du plasma d'adopter des hypothèses simplificatrices permettant d'effectuer des estimations sur les populations de façon rapide.

En LIBS cette approche n'est néanmoins pas pertinente ; la précision spectroscopique requise pour l'analyse quantitative des plasmas induits par laser et la grande performance de l'instrumentation de laboratoire (spectromètres de type Echelle à grandes résolutions temporelles la plupart du temps) utilisée pour les études LIBS n'autorisent pas à pouvoir modéliser l'émission du plasma d'une façon moyennée comme c'est notamment le cas pour la spectroscopie d'ions fortement multichargés. D'autant plus quand la question est d'apporter une réponse précise sur l'établissement de l'ETL dans les plasmas LIBS !

Cependant pour les besoins de la discussion que nous tiendrons ultérieurement, nous détaillerons quand même tous les types d'équilibres pouvant tenir place dans le cadre de la physique collisionnelle radiative des plasmas. Mais avant cela, rappelons brièvement la physique des processus atomiques à prendre en compte dans les modèles. Le lecteur intéressé par plus de détails à ce sujet est invité à consulter le chapitre 6 de la référence [19].

Simuler le comportement d'un système atomique soumis à des processus radiatifs n'a jamais été une chose aisée (complexité des traitements quantiques à effectuer, nombre de niveaux à traiter la plupart du temps élevé, systèmes d'équations différentielles complexes à résoudre, etc.), avec pour conséquence que la communauté scientifique a du souvent attendre le développement des moyens informatiques disposant de puissances de calcul suffisantes, pour pouvoir enfin trancher certaines questions théoriques qui demeuraient jusqu'ici en suspens.

La physique des plasmas ayant rapport aux modèles collisionnels-radiatifs n'a pas fait exception à cet état de fait. Plus encore, la particularité du plasma est d'exacerber l'importance des processus collisionnels du fait des fortes densités électroniques rencontrées dans ce milieu, si bien que l'on parle d'un milieu collisionnel-radiatif. Une complexité supplémentaire s'ajoute lorsqu'on s'aperçoit qu'il existe un couplage complexe entre les populations des niveaux des atomes contenus dans le plasma, et les taux des processus physiques agissant sur le système. En d'autres termes le système d'équations est fortement non linéaire que ce soit en température ou en densité électronique libre ! On comprend alors mieux toute l'importance d'une détermination propre des taux associés aux phénomènes physique impliqués ici.

On se propose ici de lister toutes les caractéristiques des phénomènes physiques pertinents à prendre en compte pour notre étude.

- **Excitation / Désexcitation radiative :**

C'est le phénomène le plus commun dans tout système radiatif. Un électron présent sur une couche interne d'un atome dans le milieu effectue une transition entre son niveau de départ et un niveau supérieur en énergie (dit excité), sous l'effet d'un photon issu du rayonnement incident. Ce seulement si ledit photon possède une énergie exactement égale à la différence d'énergie (positive en eV) entre les deux niveaux mis en jeu ! Dans ce cas, le photon est absorbé par l'électron, qui effectue grâce à ce gain d'énergie sa transition.

Le phénomène opposé à l'excitation radiative, se nomme simplement désexcitation radiative. Si on considère un atome avec un électron sur une couche excitée, il est alors possible de minimiser l'énergie libre du système. Cela correspond à la désexcitation radiative qui force

l'électron au bout d'un certain temps caractéristique, à réémettre le photon absorbé et ainsi à retransiter vers son état initial.

- **Excitation / Désexcitation collisionnelle :**

Ce mécanisme physique exige la présence d'une densité électronique libre relativement élevée pour commencer à jouer un rôle important dans la physique atomique du plasma considéré. Ce phénomène est similaire à l'excitation/désexcitation radiative, mais la cause de la transition de l'électron lié d'une orbitale à l'autre de l'atome se situe dans une collision entre celui-ci et un électron libre appartenant au plasma environnant. Cette collision est caractérisée comme tout phénomène d'interaction corpuscule/corpuscule par une section efficace σ (en cm^2 ou barns¹²) dont la moyenne $\langle\sigma v\rangle$ sur la vitesse v (cm.s^{-1}) de l'électron incident (cf. section III. c)) dépend fortement de la densité électronique (n_e), et de la température électronique (T_e) (i.e l'énergie cinétique des électrons incidents sur l'atome moyennée sur la population électronique libre).

La collision électron-atome est dite inélastique, donc s'effectue avec échange d'énergie entre les corpuscules mis en jeu. Si on note ΔE l'énergie échangée (en eV généralement) et que l'on se place du point de vue de la configuration électronique de l'atome, on a deux cas : si $\Delta E > 0$, il y a excitation collisionnelle ; si $\Delta E < 0$ l'atome subit une désexcitation collisionnelle. Cette dernière configuration n'est bien entendu probable que si celui-ci se trouve dans un état excité !

Le formalisme physique permettant de traiter ce problème de façon semi-empirique (car il existe également des méthodes quantiques de calcul permettant une résolution rigoureuse de ce point) à été posé pour la première fois par Van Regemorter [58], puis raffiné par Mewe [59].

Les processus d'excitation atomique, qu'ils soient de nature radiative ou collisionnelle, possèdent chacun le même seuil supérieur en énergie (typiquement le potentiel d'ionisation de l'atome concerné), au-delà duquel l'électron reçoit trop d'énergie pour garantir un retour réversible à une stabilisation du système : on a alors affaire à un processus d'ionisation.

- **Recombinaison radiative :**

La recombinaison radiative est un mécanisme physique mettant en jeu un ion et un électron libre, lequel va être attiré dans le champ localement créé par l'ion puis intégré dans le cortège des électrons liés de l'atome (ou ion de charge diminuée d'une unité) ainsi produit. Cette réaction met en jeu une certaine quantité d'énergie, elle-même fonction de la vitesse de l'électron incident et de l'orbitale atomique sur laquelle l'électron va se recombiner. Elle est alors retournée au milieu environnant sous la forme d'un photon dont la pulsation correspond à la différence d'énergie mise en jeu via $\hbar\omega = \Delta E$.

Le phénomène opposé, appelé photo-ionisation n'a pas été pris en compte dans notre modèle car nécessitant des densités radiatives au sein du plasma a priori inaccessibles à un simple plasma LIBS.

¹² 1 barn = 10^{-24} cm^2

- **Ionisation collisionnelle / Recombinaison à trois corps :**

Ce phénomène est donc la continuation du phénomène précédent mais pour des énergies d'électrons libres bien plus élevées, et suffisantes pour éjecter hors du potentiel du noyau un électron lié. Ce phénomène est très commun dans les processus d'interaction laser-matière à forte fluence (ex : ablation en régime femtoseconde), mais est également rencontré dans le cadre du LIBS dans les premiers instants de la vie du plasma (qqs centaines de ns en ce qui nous concerne) où il peut jouer un rôle important. Par la suite, son importance décroît mais ne justifie pas pour autant que l'on puisse faire l'économie de sa prise en compte.

La recombinaison à trois corps constitue le processus inverse de l'ionisation collisionnelle. Un électron libre est piégé dans le champ coulombien d'un ion et va alors se recombiner avec celui-ci de façon à faire baisser localement le degré d'ionisation de la matière. Au lieu d'émettre un photon comme dans le cas de la recombinaison radiative, il s'opère un transfert d'énergie entre le système {atome / électron} et un électron libre environnant, qui, recevant l'énergie de la transition va augmenter son énergie cinétique pour migrer dans un autre point du plasma.

La formule, encore une fois semi-empirique, proposée par Rudge et Seaton [60], constitue le socle théorique sur lequel repose le traitement mathématique de ce phénomène physique.

- **Auto ionisation (Effet Auger) / Recombinaison diélectronique :**

L'effet Auger est un effet physique se présentant de façon équivalente à l'effet de conversion interne souvent rencontré en physique nucléaire. Pour que cet effet puisse avoir une probabilité non nulle de prendre place, le nuage électronique de l'atome (ou ion) considéré doit avoir au préalable perdu un électron d'une de ses couches internes. Ce cas de figure arrive tout particulièrement dans le cas d'une interaction rayonnement UV – matière, pour lesquelles les énergies de photons issus de la radiation incidente sont suffisamment proches en valeur absolue de celles des électrons de cœur, en raison la section efficace d'ionisation particulièrement élevée dans ce dernier cas.

Dans ce cadre, on observe une transition très énergétique d'un électron initialement présent sur une orbitale plus externe (notée par le chiffre 2 ici) que celle de l'électron précédemment arraché (notée 1), sur la vacante ainsi créée dans cette couche. Il existe alors une probabilité non nulle (dont la valeur dépend principalement des caractéristiques quantiques $\{n, l, m, m_s\}$ des deux orbitales mises en jeu) pour que l'énergie mise en jeu par la transition ne soit pas transformée en émission lumineuse, mais transférée à un autre électron de l'orbitale 2 (ou bien sous certaines conditions d'une orbitale encore plus externe) qui va alors recevoir une énergie supérieure à celle de son potentiel d'ionisation, et va donc être éjecté du cortège électronique pour devenir un électron libre.

Comme tous les processus atomiques envisagés dans cette section, il existe un processus inverse à celui-ci nommé recombinaison diélectronique, où un électron libre va se recombiner sur une orbitale atomique, l'énergie gagnée par le système étant convertie en excitation d'un autre électron émanant de l'orbitale de désexcitation ou d'une orbitale plus interne.

Actuellement, des codes de structure atomique sont en mesure de donner une estimation assez précise des sections efficaces caractéristiques de ces processus, suivant les caractéristiques des orbitales concernées par les transitions.

Les relations d'ordre qu'entretiennent ces divers processus entre eux décident de la physique atomique ayant cours à l'intérieur du plasma. Abordons désormais à proprement parler des différents types d'équilibres collisionnels-radiatifs pouvant s'établir dans ce type de milieu.

b) Les types d'équilibre collisionnels-radiatifs rencontrés:

Les relations d'ordre entre processus atomiques sont généralement dictées par la valeur des paramètres plasma (n_e , T_e). L'expérience dans ce domaine à néanmoins induit la constatation du rôle primordial joué par la densité électronique du plasma. Suivant la valeur de cette dernière, on rencontre essentiellement 3 types d'équilibres radiatifs.

i) L'équilibre Thermodynamique Local (ETL) :

C'est l'équilibre atteint lorsque l'on considère un plasma très collisionnel, où les processus collisionnels l'emportent sur les phénomènes radiatifs. Les niveaux atomiques du plasma sont alors uniquement peuplés par l'intermédiaire des effets collisionnels et on peut donc définir une température par le biais de ces collisions. Ce paramètre température va alors influencer complètement la dynamique de peuplement du système.

La prépondérance de cette notion au détriment de toutes les autres, constitue une approximation pour laquelle la thermodynamique statistique est le contenu théorique de choix permettant de traiter ce genre de problème. Celle-ci va nous permettre de connaître facilement, par le biais des deux formules que nous allons énoncer, l'état atomique du plasma ainsi que les liens qu'entretiennent tous les paramètres (densités atomique, ionique, électronique libre, etc.) entre eux dans cette configuration physique particulière.

Si on ne s'intéresse qu'aux populations des niveaux d'un atome donné (qu'il soit ionisé ou non importe peu), on est alors capable d'extraire le rapport de celles-ci pour deux niveaux notés i et j. Dans l'optique d'une approximation de particules indiscernables (plus communément appelée approximation de Maxwell et valable pour des valeurs de populations suffisamment grandes pour négliger la nature de fermions des électrons), un développement du problème dans l'ensemble grand canonique¹³ conduit à obtenir la formule suivante appelée **Equation de Maxwell-Boltzmann**

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} e^{-\Delta E / k_B \cdot T_{exc}} \quad \mathbf{6)}$$

Où N_i et N_j sont respectivement les populations des niveaux atomiques étudiés ici (cm^{-3}), g_i et g_j leurs dégénérescences, ΔE la différence absolue en énergie les séparant (J), k_B étant la constante de

¹³ Ensemble thermodynamique décrit par les variables (T, V, μ), et où seul V est fixé. U l'énergie interne, et N, le nombre de particules n'étant connus qu'en moyenne.

Boltzmann ($J.K^{-1}$) et T_{exc} (K) est la température dite d'excitation, constante physique représentant l'influence des collisions sur le système ici considéré.

Le plasma comportant des espèces avec plusieurs degrés d'ionisation, la nécessité d'une équation décrivant les relations entre ces différentes espèces (pour un même atome) est nécessaire. La thermodynamique statistique nous apporte là encore un élément de réponse, par le biais de l'**Equation de Saha-Boltzmann**. Considérons un atome sous deux états d'ionisation. L'un sera noté I et désigne généralement l'atome neutre, l'autre sera noté II désigne son état mono ionisé. L'extension de l'équation de Maxwell-Boltzmann aux états du continuum de l'atome I (donc quand celui-ci est en principe ionisé), conduit ainsi à l'obtention l'équation de Saha :

$$\frac{N_e N_{II}}{N_I} = \frac{2Z_i(T)}{Z_a(T).a_0^3} \left(\frac{k_B.T_{ion}}{4\pi E_H} \right)^{3/2} e^{-\Psi/k_B.T_{ion}} \quad \mathbf{7)}$$

Où l'on a N_e la densité électronique libre (cm^{-3}), $Z_i(T)$ et $Z_a(T)$ sont les fonctions de partition de l'atome et de l'ion, E_H et Ψ sont les potentiels d'ionisation de l'hydrogène et de l'élément chimique considéré (eV), et T_{ion} est la température d'ionisation du système et régulant l'équilibre d'ionisation entre les populations neutres et les populations ionisées (eV). Ces deux équations, sous réserve qu'on leur adjoigne leur complément indispensable en la qualité de l'équation de conservation de la matière, décrivent la physique atomique du système de manière consistante, et de façon locale dans le temps et l'espace.

La particularité du modèle de l'équilibre thermodynamique local tient dans l'hypothèse de la domination des taux collisionnels sur les taux radiatifs. Nous avons vu que ces premiers dépendaient très fortement de la valeur locale du paramètre n_e , densité électronique libre, plus fortement que les seconds. Afin de comparer ces différents taux, il est d'usage en physique des plasmas radiatifs d'introduire des inégalités sur ce paramètre n_e afin de déduire des valeurs inférieures limites, au dessus desquelles la densité électronique libre est suffisamment élevée pour induire des taux collisionnels l'emportant sur les taux radiatifs, et assurant par la même l'ETL. Ces inégalités se présentent de la façon suivante

$$\left. \begin{array}{l} N_e \cdot R_{3corps} > 10 \cdot R_{rad} \\ N_e \cdot X_{mn} > 10 \cdot A_{mn} \end{array} \right\} \text{Conditions de l'ETL sur l'ionisation et l'excitation des niveaux } \mathbf{8)}$$

Où l'on a reporté R_{3corps} et R_{rad} les taux de recombinaison à 3 corps ($cm^3.s^{-1}$) et de recombinaison radiative (s^{-1}) et X_{mn} et A_{mn} respectivement les taux de désexcitation collisionnelle ($cm^3.s^{-1}$) et de désexcitation radiative (s^{-1}). De ces deux inégalités, Griem [19] en a tiré un critère sur la densité électronique libre satisfaisant aux conditions énoncées précédemment

$$N_e > 3.9 \times 10^{17} z^7 \left(\frac{k_B T_e}{z^2 E_H} \right)^{1/2} \quad \mathbf{9)}$$

Où z est la charge ionique de l'élément et E_H le potentiel d'ionisation de l'hydrogène (13.6 eV). Laquelle conduit à estimer dans un plasma LIBS d'une température de 1 eV environ, à l'inégalité suivante $N_e > 10^{17} cm^{-3}$. Cette valeur en densité électronique est effectivement une valeur

commune à la plupart des plasmas LIBS. Cependant, ce critère possède l'inconvénient de n'être valable strictement que dans le cas d'atomes hydrogénoïdes au sein d'un plasma homogène et non transitoire. Sa vérification est donc nécessaire mais non suffisante [61].

Il existe d'autres critères sur le nombre quantique principal minimal des niveaux soumis à l'ETL et développés par Mac Whirter et Fujimoto [62], mais ils présentent l'inconvénient d'avoir également été développés pour des ions hydrogénoïdes. Ces modèles introduisent la notion d'**équilibre thermodynamique local partiel** pour lequel, seule une partie des niveaux excités sont soumis à l'ETL.

A l'instar du critère développé par Griem, ces critères doivent donc être complétés par d'autres, évaluant le caractère inhomogène et transitoire du plasma [18]. Ces conditions nécessaires à l'établissement de l'ETL peuvent s'écrire sous forme de conditions sur les taux d'accroissement des paramètres physiques du plasma de la façon suivante :

$$\frac{T_{exc.}(t+\tau_{relax})-T_{exc.}(t)}{T_{exc.}(t)} \ll 1 ; \quad \frac{n_e(t+\tau_{relax})-n_e(t)}{n_e(t)} \ll 1 \quad (\text{Critères temporels}) \quad \mathbf{10}$$

$$\frac{T_{exc.}(x+\lambda)-T_{exc.}(x)}{T_{exc.}(x)} \ll 1 ; \quad \frac{n_e(x+\lambda)-n_e(x)}{n_e(x)} \ll 1 \quad (\text{Critères spatiaux}) \quad \mathbf{11}$$

Où l'on a introduit τ_{relax} le temps caractéristique (en s) de retour à l'équilibre du système soumis à une brutale variation des grandeurs fluides du plasma, et λ l'échelle spatiale (en m) de diffusion atomique d'un lourd durant τ_{relax} .

Pour l'aspect temporel du problème, il existe des formulations permettant d'estimer la valeur de ce temps caractéristique. Les auteurs de [18] citent notamment la formulation de Drawin [63] permettant d'estimer le taux d'excitation collisionnelle de la transition résonnante la plus importante en termes de différence d'énergie :

$$\tau_{relax} \approx \frac{6,3 \times 10^4}{n_e \cdot f_{rad} \cdot \langle \bar{g} \rangle} \cdot \Delta E \cdot (k_B T)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \mathbf{12}$$

Où l'on a introduit f_{rad} la force d'oscillateur de la transition (grandeur sans dimension calculable ou disponible dans des bases de données ([37], [64])), \bar{g} est le facteur de gaunt typiquement compris entre 0,2 (atomes) et 1 (ions peu chargés), ΔE l'écart en énergie des niveaux de la raie (eV), $k_B T$ étant exprimée en eV.

L'application numérique de ce taux pour des plasmas à une température de 1 eV et de densité électronique de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ contenant des éléments comme de l'hydrogène ou de l'oxygène conduit les auteurs à déduire des valeurs de temps de relaxation de l'ordre de 10^{-4} s. L'évolution hydrodynamique de plasmas LIBS étant comprise dans une gamme de temps caractéristiques (cf. plus bas, ainsi qu'au chapitre 4) de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5} s, on saisit alors bien toute l'importance de vérifier également un critère de quasi-stationnarité pour ces éléments.

L'aspect spatial du problème peut quand à lui être traité par le biais d'une autre formule indiquée dans [63] liant longueur de diffusion atomique et paramètres du plasma (n_e, T_e) :

$$\lambda = 1,4 \times 10^{12} \cdot \frac{(k_B T)^{3/4}}{n_e} \cdot \left(\frac{\Delta E}{M_A \cdot f_{rad} \cdot \langle \bar{g} \rangle} \right)^{1/2} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad \mathbf{13)}$$

Les grandeurs supplémentaires introduites par rapport à l'équation précédente étant M_A la masse atomique (en unités atomiques, ex : $m_H = 1 \text{ u.a} / m_{Al} = 27 \text{ u.a}$), ΔE et $k_B T$ étant toujours exprimés en eV.

L'ETL ne peut être alors valable que si la longueur caractéristique associée à l'évolution des gradients dans le plasma ($\approx 0,1-0,2 \text{ mm}$ selon les auteurs) est supérieure à cette distance de diffusion. Dans le cas contraire, il devient alors possible pour une particule lourde d'explorer dans un temps très court devant son temps de relaxation des zones du plasma dans lesquelles les conditions d'excitation varient significativement, rompant ainsi le caractère purement local de l'ETL. On trouve ainsi pour $T_e = 1 \text{ eV}$ et $n_e = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ que là encore, certains éléments comme l'oxygène et l'hydrogène sont susceptibles d'exhiber des valeurs incompatibles avec un équilibre local.

On voit que dans la pratique, l'équilibre thermodynamique local ne peut s'établir que pour des conditions de densité électronique élevées. Son domaine de validité ne s'étend donc pas aux plasmas moins denses que ceux possédant environ 10^{17} électrons libres par cm^{-3} . Son utilisation ne doit en toute rigueur pas être préconisée pour l'étude de domaines de plasmas pouvant être assimilés en terme radiatifs à des systèmes ouverts, i.e. des parties du plasma comportant des flux de photons entrants et d'autres sortants en quantité non négligeable.

Dans le cas contraire, et ce même avec une densité électronique faible, tout photon émis par le système finira par être absorbé par ce même système, conduisant ainsi à une influence nulle des pertes radiatives, et un guidage de la dynamique du système uniquement suivant les processus collisionnels conformément à l'hypothèse de l'ETL. Bien entendu, l'utilisation des sources plasmas dans le cadre du LIBS comme source radiative, nous conduit intuitivement à écarter cette hypothèse. Notons cependant qu'il est bien connu que la contribution radiative des émissions radiatives du plasma, compte pour part négligeable dans le bilan énergétique total du système (notamment devant l'importante énergie dépensée à engendrer tous les phénomènes hydrodynamiques présents dans le plasma, particulièrement les ondes de choc).

j) L'équilibre coronal :

A l'opposé des conditions nécessaires à l'établissement de l'équilibre thermodynamique local, on trouve un autre type d'équilibre caractéristique de plasmas possédant des températures et des densités électroniques faibles (par rapport aux valeurs usuellement déterminées afin d'obéir à l'équilibre thermodynamique local), nommé équilibre coronal, appellation tirée historiquement de la première application de ce formalisme aux plasmas d'hydrogène formant la couronne solaire [54].

Dans sa forme la plus extrême, ce modèle correspond à énoncer simplement que dans une unité de volume de plasma, tous les processus d'ionisation et de recombinaison d'une part, et les processus d'excitation et de désexcitation d'autre part s'équilibrent respectivement, le processus de

recombinaison (proportionnel à n_e^2) à trois corps devenant en outre négligeable devant la recombinaison radiative.

Dans le cas original le plus simple, **en régime stationnaire** le modèle se limite donc aux équations suivantes :

$$S \cdot N_p^\alpha \cdot n_e = R_{rad} \cdot N_p^{\alpha+1} \cdot n_e + S' \cdot N_p^{\alpha-1} \cdot n_e \quad \mathbf{14)}$$

Où S est le coefficient d'ionisation collisionnelle des particules dans l'état de charge α ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), S' son équivalent pour la population des espèces au niveau d'ionisation $\alpha-1$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), R est le coefficient de recombinaison radiative des particules dans l'état de charge $\alpha+1$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), les grandeurs N_p^α étant les densités des niveaux liés des particules lourdes (de degré d'ionisation α) (cm^{-3}). Ces taux sont représentés par la moyenne du produit de la section efficace σ d'interaction pour le phénomène (cm^2) par la fonction de distribution des corpuscules participant au phénomène physique (plus de détails sont fournis en section III c) plus bas).

On remarque dans l'équation **14)** l'utilisation de taux ne connectant que les niveaux fondamentaux des atomes/ions, i.e ne prenant pas en compte la structure des niveaux atomiques excités. La raison à ceci tient dans le fait que le processus de peuplement des niveaux excités par excitation collisionnelle est très faible (le taux de recombinaison radiative dans les niveaux excités étant négligeable dans ces conditions), ce qui induit de très faibles populations pour ceux-ci.

On peut néanmoins établir un bilan identique pour le peuplement de ceux-ci en stipulant que pour chaque niveau excité, l'excitation s'effectue à partir du niveau fondamental et est compensée intégralement par la désexcitation radiative de celui-ci. Exprimé mathématiquement, cette assertion s'exprime sous la forme :

$$X_{m,fond} \cdot N_{fond} \cdot n_e = \sum_{n < m} A_{mn} \cdot N_m \quad \mathbf{15)}$$

Avec $X_{m,fond}$ le taux d'excitation collisionnelle du niveau excité m depuis le niveau fondamental ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), A_{mn} les différentes probabilités de transition mises en jeu entre les couples de niveaux (m,n) , et N_{fond} les densités des niveaux fondamentaux des atomes et/ou des ions du plasma (cm^{-3}).

En règle générale, le modèle d'équilibre coronal est valide dans les conditions où les taux de désexcitation radiatifs l'emportent sur les taux de désexcitation collisionnelle. Il est possible à l'image du critère de McWhirter de développer une condition nécessaire sur la densité électronique libre, valable elle aussi en principe pour des plasmas homogènes et stationnaires et des ions hydrogénoïdes ([65], [66]). Pour des plasmas de densité n_e (cm^{-3}) et de température électronique T_e (eV) contenant des ions avec des noyaux de charge Z , cette relation est la suivante pour un équilibre coronal **complet** (i.e concernant tous les niveaux, y compris le niveau fondamental) dans le cas d'un plasma d'aluminium à 1 eV [66]

$$n_e \leq 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3} \quad \mathbf{16)}$$

On voit à l'évidence que la spectroscopie sur plasma induit par laser n'est que très marginalement concernée par ce type d'équilibre. Cependant il est intéressant de noter que dans certaines conditions extrêmes (comme pour la génération de plasmas au voisinage du seuil d'ablation [67]), ce type de densités peut être atteint, et la physique radiative du plasma vérifier alors l'équilibre coronal.

k) L'équilibre collisionnel-radiatif :

Dans le cas général d'un plasma possédant une densité intermédiaire, ou dans le cas de plasmas plus exotiques (présentant en leur sein des processus physiques possédant des taux suffisamment forts pour perturber la physique imposée par la densité électronique), on se retrouve dans le cas d'un plasma à l'équilibre collisionnel-radiatif.

Dans cette configuration, le traitement de l'émission peut s'avérer nettement plus compliqué, car les taux correspondant aux différents processus physiques envisagés ne peuvent plus être associés à un seul niveau par degré d'ionisation (le fondamental comme dans l'équilibre coronal), et le nombre de niveaux à considérer dans le modèle peut alors être extrêmement rebutant.

De façon tout à fait générale, on écrit par unité de volume, et pour un niveau quelconque d'un élément présent au sein du plasma, la relation bilan suivante

$$\begin{aligned} \frac{dN_n^\alpha}{dt} = n_e \left(\sum_m X_{nm}^\alpha N_m^\alpha - N_n^\alpha \left(\sum_m X_{mn}^\alpha + S_n^\alpha \right) + N^{\alpha+1} (R_{rad,n}^{\alpha+1} + n_e R_{3-bod,n}^{\alpha+1}) \right) \\ + \sum_{m' > n} A_{nm'}^\alpha N_{m'}^\alpha - N_n^\alpha \sum_{m'' < n} A_{m''n}^\alpha \quad \mathbf{17)} \end{aligned}$$

Où l'on a noté m , l'ensemble des niveaux d'un degré ionisation α d'un élément (avec ses deux sous ensembles $m' > n$ et $m'' < n$), et n l'ensemble des niveaux, X_{nm}^α étant le coefficient d'excitation (ou de désexcitation suivant la hiérarchie entre n et m) collisionnelle du niveau n ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), S_n^α est le coefficient d'ionisation collisionnelle du niveau n vers le degré d'ionisation supérieur $\alpha+1$ de l'élément ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), $R_{rad,n}^{\alpha+1}$ est le taux de recombinaison radiative vers le niveau n ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), et le taux $R_{3-bod,n}^{\alpha+1}$ est appelé taux de recombinaison à trois corps vers ce même niveau ($\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$). Les coefficients de désexcitation spontanée sont notés $A_{nm'}^\alpha$ (s^{-1}), et on note les populations respectives des divers états par la notation N_n^α (cm^{-3}). A noter l'emploi également de la densité ionique totale de l'élément au degré d'ionisation $\alpha+1$ (cm^{-3}).

Cette équation bilan fait intervenir des taux qui dépendent de façon marquée de la densité électronique, de la température électronique, mais également de la structure atomique et des propriétés radiatives de l'élément (notamment via l'utilisation des écarts en énergie ΔE entre les niveaux, et des forces d'oscillateurs des transitions étudiées). L'exception à cette règle tient dans les taux de désexcitation spontanée qui ne dépendent pas de n_e et T_e . Les phénomènes à considérer peuvent voir leur modélisation plus ou moins complexifiée suivant les besoins (par exemple [68]). Cependant dans la majorité des cas, des expressions analytiques plus simples d'emploi sont préférées dans les codes ([69], [51]).

On a donc affaire à un système de grande taille (généralement au moins $n > 100$ pour des éléments légers peu ionisés) d'équations couplées entre elles par un grand nombre de processus, et nécessitant également la connaissance d'une quantité importante de données de structure atomique et radiatives. Si on choisit de résumer l'équilibre collisionnel radiatif sous la forme :

$$\frac{d\bar{N}}{dt} = \bar{M} \cdot \bar{N} \quad \mathbf{18)}$$

Avec \bar{N} le vecteur incluant les populations des niveaux de tous les états d'ionisation, et \bar{M} la matrice des taux reliant les niveaux ; deux cas sont alors envisageables suivant la prise en compte ou non de la dynamique du plasma :

- Le cas stationnaire, où l'on remplace simplement le terme à gauche de l'égalité par zéro. Après avoir posé 1 comme valeur de référence du fondamental de l'ion le plus probable, on obtient les populations correspondantes par simple inversion de matrice suivant un algorithme de type Gauss-Jordan. La valeur de la densité électronique permet ensuite de recouvrer la valeur correcte des niveaux
- Le cas instationnaire écrit sous la forme d'un schéma implicite où l'on obtient après discrétisation du membre de gauche :

$$\left(\frac{\bar{I}\bar{a}}{\Delta t} - \bar{M}(t) \right) \cdot \bar{N}(t) = \frac{\bar{N}(t-\Delta t)}{\Delta t} \quad \mathbf{19)}$$

Avec $\bar{I}\bar{a}$, la matrice identité et Δt le pas de temps considéré.

Il n'est parfois pas utile de disposer d'un code instationnaire, en raison des ordres de grandeur temporels liés aux différentes évolutions de grandeurs ou de processus au sein du milieu plasmatique. Pour trancher cette question, on considère usuellement trois temps caractéristiques :

- Le temps caractéristique T_p d'évolution des paramètres macroscopiques du plasma (température et densité électroniques) qui caractérise l'évolution hydrodynamique du plasma. On peut le déduire d'expériences de spectroscopie ou bien de simulations numériques de mécanique des fluides.
- Le temps $T_{ion.}$ qui correspond au délai requis pour atteindre l'équilibre d'ionisation (équilibre de Saha). On peut évaluer celui-ci à en réalisant le calcul suivant :

$$T_{Ion} = \sum_{k=0}^{E(Z^*)} \frac{1}{n_e \cdot S_{\alpha, \alpha+1}} \quad \mathbf{20)}$$

Où $E(Z^*)$ est la partie entière de l'ionisation moyenne du plasma, et $S_{\alpha, \alpha+1}$ est le taux d'ionisation **global** de l'ion k fois ionisé. De façon analogue à précédemment, on peut déduire ce temps caractéristique à partir de formules semi empiriques, de modèles d'ionisation, ou de mesures spectroscopiques résolues en temps.

- Le temps d'évolution de la population des niveaux excités $T_{exc.}$. Il correspond principalement à l'inverse des taux de désexcitation spontanée des transitions de résonance les plus intenses des ions présents de façon significative dans le plasma.

$$T_{exc.} \approx \frac{1}{A_{i1}} \quad \mathbf{21)}$$

Suivant le type de relation d'ordre entre ces trois grandeurs, on est amené à discriminer le cadre d'étude dans lequel il est usuellement avantageux de se placer :

- 1^{er} cas: $T_p < T_{exc.} < T_{ion}$

L'évolution hydrodynamique du plasma est trop rapide pour permettre l'équilibre à la fois des niveaux excités et de l'ionisation. L'hypothèse de stationnarité ne peut être invoquée.

- 2^{ème} cas : $T_{exc.} < T_p < T_{ion}$

Dans cette configuration, on peut considérer que les niveaux excités sont en équilibre stationnaire tandis que les niveaux fondamentaux n'y sont pas : on parle d'équilibre quasi-stationnaire.

- 3^{ème} cas : $T_{exc.} < T_{ion} < T_p$

Enfin, dans le cas le plus favorable, la dynamique du milieu est suffisamment lente pour que les niveaux atomiques puissent s'adapter à l'évolution hydrodynamique des paramètres plasmas. On peut donc réaliser en tout point de l'évolution du plasma une simulation stationnaire pour prédire l'émission du plasma.

A l'inverse d'autres branches de la physique des plasmas, il est difficile de pouvoir prévoir la situation de stationnarité à laquelle souscrira de façon générale le plasma induit par laser. Comme montré dans la thèse de Jean Baptiste Sirven (chapitre 3 section 2 notamment) [70] et de Maxime Ribière [71], l'ampleur des diverses dynamiques des phénomènes abordés préalablement est fortement dépendante des conditions de génération du plasma (notamment de la fluence et des paramètres de focalisation).

Outre la forte variabilité des conditions expérimentales, on peut observer en sus une évolution du régime de stationnarité tout au long de l'évolution du plasma en raison des changements rapides observés dans la valeur des paramètres plasmas (n_e, T_e).

Cet état de fait justifie selon nous l'intégration d'un l'aspect temporel dans un modèle collisionnel-radiatif de façon à ne pas perdre en généralité au niveau du traitement, mais également afin de pouvoir simuler des expériences d'accumulation temporelle de signal, analogues à celles menées usuellement en spectroscopie LIBS sans calibration. Cette propriété rend ainsi intéressante l'utilisation d'un tel modèle, à des fins de constitution d'un cahier des charges destiné à un hypothétique utilisateur final d'instrument.

c) Description du modèle collisionnel-radiatif élaboré:

Suivant les différents formalismes adoptés par les auteurs de travaux sur des modèles collisionnels-radiatifs et les données atomiques sur lesquelles ceux-ci se fondent, on peut rencontrer de nombreuses variantes de simulations numériques basées sur les mêmes cas tests. Cette stratégie est à l'heure actuelle utilisée à l'échelle internationale pour évaluer les performances de différents algorithmes de calcul radiatifs, de façon à percevoir leurs différences ainsi que leurs faiblesses respectives, et améliorer graduellement notre compréhension et notre capacité prédictive au sujet de la physique radiative des plasmas (essentiellement induits par laser) [72].

Même si cette initiative n'est pas encore d'actualité dans le domaine d'étude du présent manuscrit, il nous paraît intéressant de souligner et justifier autant que possible les points distinctifs particularisant notre modèle de ses homologues. Cette partie du mémoire a pour objectif d'ébaucher un compendium destiné à nourrir une mise en commun des connaissances sur les modèles d'émission de plasmas de faible température induits par laser.

Deux résumés, soumis par Scott et al. [69] et par Gornushkin et Panne [46] peuvent être consultés pour plus de compléments théoriques au sujet des différentes options qui s'offrent au numéricien lors de l'ébauche d'une simulation.

i) Entrées et sorties du modèle :

On peut envisager plusieurs façons d'initialiser un modèle collisionnel-radiatif. Dans ce travail nous en utilisons deux, à l'image d'autres travaux conduits dans le domaine de modèles d'émission pour la Pulsed Laser Deposition [51] ou pour la lithographie UV [73].

L'amorçage du modèle s'effectue avec la fourniture des valeurs suivantes :

- Cas 1 : n_e (cm^{-3}), T_e (eV) sont des données.

Dans ce cadre, le modèle est directement capable de calculer les taux de tous les processus physiques implémentés (dépendant des paramètres plasmas et des structures atomiques simulées), et calcule en conséquence les populations des niveaux, la population totale de chaque étage d'ionisation (vérifiée par la relation de conservation de la charge), ainsi que le degré d'ionisation moyen du plasma (appelé Z^* dans la suite du manuscrit).

- Cas 2 : n_{atom} , n_{ion} (cm^{-3}), T_e (eV) sont des données.

Le calcul des mêmes quantités s'effectue en posant la population du niveau fondamental de l'ion le plus probable comme étant égale à 1. Une fois les populations de tous les niveaux connues, les paramètres totaux n_{atom} et n_{ion} permettent de remonter à la densité totale de chaque degré d'ionisation, et à Z^* . Ce dernier paramètre permet de remonter à n_e à l'aide de n_{ion} . Les taux des processus étant dépendant de n_e , il faut lancer le modèle avec une première estimation de la valeur de n_e , et itérer le calcul des populations (et éventuellement des facteurs d'échappement) jusqu'à la convergence de la valeur de Z^* .

La première approche est plus facile à implémenter que la seconde, mais présente le désavantage de n'être pas généralement compatible avec les simulations numériques (notamment instationnaires) prenant comme entrée la densité de la cible.

Il est intéressant de constater que la deuxième configuration semble a priori plus flexible, en plus d'être plus adaptable à des cas qui peuvent être rencontrés dans des cas d'ablation par laser. En effet, comme souligné auparavant par divers auteurs ([50], [74]), des effets d'écart à l'équation de Saha peuvent être rapportés expérimentalement, particulièrement dans les premiers instants suivant l'ablation laser. Ce cas test ne peut donc être simulé que si on connaît approximativement les densités respectives des différents degrés d'ionisation des éléments dans le plasma ; la connaissance seule de la densité électronique étant insuffisante et pouvant conduire à des prédictions différentes à celles du cas complet. Ce point sera abordé dans les résultats de ce travail, plus avant dans ce chapitre.

La sortie primaire des modèles collisionnels-radiatifs est quant à elle toujours constituée par les populations des différents niveaux simulés par le programme. En fonction du type de prédiction souhaitée, on peut adjoindre au modèle d'autres sorties secondaires (spectre en émissivité, rapports de raies, etc.).

Le modèle réalisé dans notre étude permet d'extraire, **autre les valeurs des populations des différents niveaux**, les résultats suivants :

- Les spectres **en émissivité** du plasma. L'émissivité d'une raie ($\text{eV}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{Hz}^{-1}$) peut être modélisée à l'aide de la formule suivante :

$$\varepsilon_{ij}(\nu) = N_j \cdot A_{ij} \cdot \Delta E_{ij} \cdot \Theta(\nu) \quad \mathbf{22)}$$

Où N_j est la population du niveau supérieur de la transition (optiquement permise, en cm^{-3}), A_{ij} est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée (s^{-1}), ΔE_{ij} est (en eV) l'écart en énergie entre les niveaux de la transition, et $\Theta(\nu)$ est le profil de la raie (en Hz^{-1}).

Le profil de raie utilisé dans le modèle est un profil de Voigt, convolution entre une Lorentzienne (dépeignant l'influence de l'élargissement de la raie par effet Stark) et une Gaussienne (adoptée pour décrire l'élargissement instrumental et par effet Doppler de la raie). La simulation du profil de Voigt se fait sur la base de l'algorithme développé par Humlicek [75], avec comme formule pour l'élargissement Doppler

$$\Delta\lambda = 4\lambda_0 \cdot \ln(2) \cdot \left(\frac{kT_e}{m_{atom} \cdot c^2} \right)^{1/2} \quad \mathbf{23)}$$

Où l'on prend m_{atom} comme étant la masse atomique de l'élément considéré (u.a).

L'élargissement des raies par effet Stark est pris en compte à l'aide des formules approximatives développées par Konjevic et al. ([76], [77]). L'élargissement Stark est calculé indépendamment pour chaque raie, et normalisé par rapport à une valeur de référence prise comme étant celle d'une raie de résonance de l'élément à une certaine densité et température, telle que fournie par les bases de données d'élargissement Stark ([25]-[26]-[27]-[28]-[43]).

- Les graphes de Boltzmann « en populations », qui permettent de vérifier de façon rapide si le plasma est dans une situation d'ETL. Il s'agit simplement d'un graphique représentant $\ln(N_j/g_j)$ en fonction de l'énergie E_j du niveau atomique considéré. Dans le cas considéré ci-dessus, on obtient alors un ensemble de points susceptibles d'être alignés sur une droite dont le coefficient est proportionnel à $1/k_B T_e$.

Cette méthode étant purement graphique, elle ne peut être préconisée pour exprimer quantitativement les déviations à l'équilibre éventuellement observées. Pour aller plus loin dans le diagnostic, il est utile de raisonner directement sur la base de comparaisons entre les valeurs des populations des niveaux excités dans un cas ETL et hors ETL.

- Les droites de Boltzmann en émissivité, souvent appelées simplement « Boltzmann-Plots » dans les études consacrées aux expériences de spectroscopie optique sur plasma, sont un traitement secondaire effectué sur les émissivités des raies calculées par le modèle.

L'intérêt de ces fichiers de sortie réside dans la comparaison de la température T_{Boltz} trouvée par régression des points de la droite de Boltzmann, avec celle utilisée en entrée du modèle.

On trouvera en Figure 3.9 un résumé schématique de la structure du modèle collisionnel radiatif adopté, traduisant l'enchaînement logique des tâches réalisées par les différents modules implémentés dans le programme.

Le module de gestion intégrant toutes les données requises pour le calcul transmet ces valeurs ainsi que celles du couple (n_e , T_e) soit au module stationnaire chargé de réaliser le calcul des taux et la résolution du système d'équation. En mode instationnaire, le calcul est initialisé grâce à un calcul stationnaire, lequel transmet ses résultats au module instationnaire chargé de résoudre le système de façon itérative. En fin de procédure, les fichiers de sortie contiennent les populations liées aux niveaux atomiques considérés.

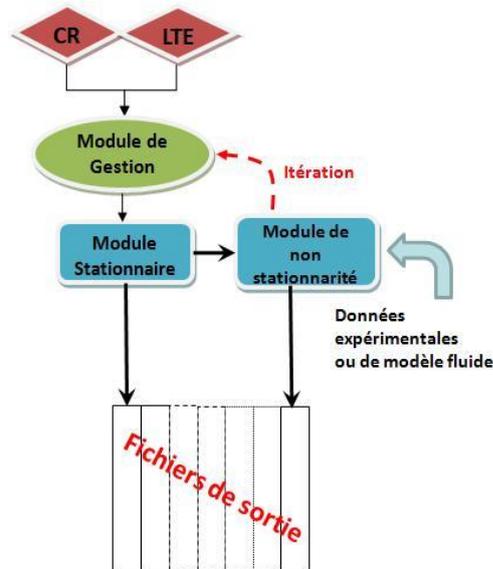


Figure 3.9 : Organigramme du modèle collisionnel-radiatif.

j) Données atomiques intégrées au modèle :

La structure interne des espèces reproduites dans les simulations d'émission constitue la colonne verticale des modèles collisionnels-radiatifs. Leur rôle se retrouve en effet à tous les étages du programme, tant à l'étape du calcul des populations à proprement parler (via les taux des processus physiques considérés), que dans le traitement des données obtenues par le calcul.

Cette importance stratégique dans la bonne conduite de la simulation [78] a conduit les auteurs à explorer différentes voies de génération et d'inclusion de données atomiques dans leurs études. Pour des structures atomiques simples et/ou peu chargées comme dans notre cas (voir plus bas), il existe en pratique deux voies parmi les plus explorées.

La première consiste à utiliser massivement les ressources mises à disposition dans les banques de données atomiques, telles que celle de Kurucz ou du NIST [50], voire plusieurs banques de données suivant les données atomiques requises [51]. Cette technique possède néanmoins plusieurs inconvénients qui peuvent être diversement handicapants suivant le composé considéré, comme la diversité et souvent non homogénéité de sources constitutives de la database (avec parfois des mélanges entre les données simulés à l'aide de codes atomiques et celles issues d'expériences [37]) qui compliquent l'estimation des incertitudes du modèle, ou la quantité rapidement pléthorique de données à prendre en compte pour les éléments comportant un nombre élevé d'électrons qui aboutit généralement à l'étude seule des transitions les plus intenses du spectre ou au répertoire des niveaux d'intérêt spectroscopiques.

La seconde méthode, plus utilisée dans la communauté des plasmas chauds, consiste à générer soi-même les données atomiques requises par le modèle, à l'aide d'un formalisme de physique atomique. Il existe plusieurs variantes de simulation permettant de recréer les propriétés atomiques

de différents éléments. Parmi les programmes les plus connus, citons les modèles de structure CIV3 et SUPERSTRUCTURE de Cowan [79], le code Flexible Atomic Code de Gu [80], ou encore le modèle MCHF développé par Froese-Fisher [81].

Si l'incertitude des grandeurs calculées est généralement plus élevée que celles mesurées expérimentalement pour le cas d'éléments très étudiés (jusqu'à environ 10 % sur l'énergie de certains niveaux atomiques), il en résulte néanmoins un ensemble de data auto-consistent et possédant l'avantage non négligeable de pouvoir être applicable à des ensembles très larges de niveaux. Cette option est d'ailleurs actuellement la seule appliquée à l'étude des ions fortement multichargés [82] ou possédant un spectre d'émission dans lequel se retrouvent les signatures de plusieurs centaines de niveaux d'intérêt spectroscopique (comme le fer par exemple). Partant de cette constatation et des ressources de simulation localement disponibles (voir la description du code de structure basé sur la méthode du potentiel effectif optimisé d'O. PEYRUSSE (CELIA) en annexe de ce manuscrit), nous avons opté pour cette seconde option.

A l'issue du calcul, les quantités suivantes ont été dérivées pour chaque niveau constitutif (numérotés par énergie croissante) de l'atome étudié :

- Energie absolue du niveau (en eV)
- Dégénérescence
- Nombre quantique principal
- Nombre quantique azimutal
- Nombre total d'électrons dans la configuration de l'électron considéré
- Taux de désexcitation radiative (en relation avec un autre niveau, en s^{-1})
- Energie mise en jeu par la transition (en relation avec un autre niveau)

Soulignons encore une fois que ce choix implique comme impératif la nécessité d'un travail de recalage (où a minima une vérification) de la position spectrale des raies d'importance des éléments simulés (disponibles dans le Basic Handbook of Spectroscopic Data du NIST [34]) dans le cadre de la génération de spectres, en raison des incertitudes effectivement constatées dans les valeurs des énergies des niveaux atomiques.

Notre étude s'est portée de manière égale sur des éléments largement étudiés au sein de la communauté LIBS, ainsi que sur des éléments possédant un intérêt particulier eu égard à la thématique environnementale abordée par ce travail de thèse. A l'heure actuelle, les structures atomiques des composés suivants ont été simulées (en notation spectroscopique, ex : Al I désigne l'aluminium neutre, Al II l'aluminium une fois ionisé, etc.) :

- Al I, Al II, Al III
- Ar I, Ar II, Ar III, **Ar IV, Ar V, Ar VI**
- Cd I, Cd II, Cd III
- Si I, Si II, Si III

La présence d'états d'ionisation particulièrement inhabituels pour la spectroscopie LIBS conventionnelle dans le cas de l'atome d'argon trouve son explication dans les premiers résultats expérimentaux (et particulièrement les températures électroniques particulièrement élevées) fournis par les expériences de diffusion Thomson, et décrites au chapitre 4 de cet écrit.

k) Formulation des taux pour les processus implémentés :

L'équilibre collisionnel-radiatif imposant la prise en compte de nombreux processus atomiques simultanément, il est nécessaire de disposer pour ce faire de formulations permettant la simulation de ces phénomènes. Suivant une règle commune en simulation numérique, la complexité de l'approche choisie dépend en général du degré de justesse espéré sur la prédiction de la simulation.

La démarche suivie par les modèles les plus complexes consiste à évaluer directement le taux temporel d'un phénomène donné, à l'aide de la formule

$$T_{proc.} = \langle \sigma_{proc.} \cdot g(\mathbf{p}_{part.}) \rangle_{g(\mathbf{p}_{part.})} = n_e \int \sigma_{proc.} \cdot g \cdot f_D dg \quad \mathbf{24)}$$

Avec $\sigma_{proc.}$ la section efficace de l'interaction donnant naissance au phénomène (en cm²), $g(\mathbf{p}_{part.})$ une fonction scalaire de la quantité de mouvement associée à la particule vecteur du phénomène (soit généralement la vitesse thermique pour l'électron, ou l'énergie (ou la fréquence de radiation) pour le photon), et f_D la fonction de distribution associée au corpuscule (maxwellienne ou planckienne).

Il est alors possible de calculer, via des programmes dédiés, le taux associé à partir de la connaissance de l'intervalle nécessaire à l'intégration et de l'allure de la section efficace dans cet espace. En règle générale, les données expérimentales faisant souvent défaut, on a recours à des modèles quantiques afin de calculer la section efficace d'interaction σ .

Cette méthode étant extrêmement coûteuse en temps, elle est usuellement privilégiée dans des domaines de recherche impliquant des plasmas de composition simple, d'intérêt stratégique, et expérimentalement bien connus (comme les plasmas de fusion par confinement inertiel [69]). Chacun pourra convenir que les plasmas LIBS ne s'inscrivent pas à l'heure actuelle dans plusieurs de ces caractéristiques. Fort heureusement, des formules semi-empiriques constituant de bonnes approximations de ces manifestations existent dans le cadre d'études moins contraignantes. Malgré une moindre justesse théorique, nous avons choisi de privilégier cette formulation dans le cadre de ce travail.

- Excitation/Dé-excitation collisionnelle :

Le formalisme utilisé dans le présent travail de thèse découle de la formule semi-empirique de Van Regemorter [58], dont nous rappelons ci-dessous l'expression pour la section efficace d'interaction :

$$\sigma_{ij}(\varepsilon) = 4\pi \cdot a_0^2 \cdot \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{Ry}{\varepsilon_{ij}} \right)^2 \cdot f_{ij} \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon} g(\varepsilon) \quad \mathbf{25)}$$

Avec a_0 le rayon de Bohr ($5,3 \cdot 10^{-11}$ m); Ry la constante de Rydberg ($1,098 \cdot 10^7$ m⁻¹); ε_{ij} est l'énergie seuil de la réaction d'excitation/de-excitation par impact électronique (eV); f_{ij} est la force d'oscillateur entre les niveaux i et j ; et $g(\varepsilon)$ est le facteur de Gaunt, facteur empirique chargé de rattraper les écarts entre les prédictions théoriques et les valeurs expérimentales.

L'approximation de Van Regemorter n'est pas exempte de défauts qu'il sied de corriger. En premier lieu, elle n'est applicable qu'aux transitions dipolaires électriques (i.e « optiquement permises ») et valable de façon stricte seulement pour

celles reliant un niveau excité et le niveau fondamental. On peut pallier ce défaut en utilisant les corrections de Mewe [59], lesquelles consistent à adopter une expression de f_{ij} différente suivant le type de transition mise en jeu entre deux niveaux quelconques.

- Ionisation collisionnelle / Recombinaison à trois corps :

Le traitement de ce processus consiste à retenir comme expression, la section efficace de Lotz [81] donnée par la relation suivante :

$$\sigma_{\alpha,i \rightarrow \alpha+1,1} = 0,7.4\pi. a_0^2 \left(\frac{Ry}{\chi_i}\right)^2 \cdot \frac{\log(\varepsilon/\chi_i)}{\varepsilon/\chi_i} \quad \mathbf{26)}$$

Avec : $\varepsilon \geq \chi_i$ l'énergie de l'électron incident (eV), et χ_i est le potentiel d'ionisation du niveau i (eV).

De nouveau, il est important d'insister sur le caractère approximatif de cette formule et notamment, en toute rigueur, sur sa meilleure adaptation au cas d'ions fortement chargés ($z \geq 4$) [83]. A titre d'exemple, Bernsham et al., sur la base d'un traitement de nombreuses données expérimentales sur les sections efficaces d'ions d'argon et de fer, ont récemment proposé une formule alternative à l'allure proche de celle évoquée ci-dessus, et valable dans le cadre d'ions peu chargés [84].

Cependant, cette alternative ne peut constituer une amélioration notable au modèle collisionnel-radiatif que dans le cas où la température du plasma est élevée comparativement au régime nominal d'utilisation de la technique (i.e pour des températures plus fortes que 5 eV). Cette phase de l'évolution du plasma étant, à l'époque du développement du modèle, considérée comme extrêmement limitée dans le temps, nous n'avons pas jugé utile d'opter pour la seconde expression.

Quoi qu'il en soit, soulignons pour finir que les résultats produits par Bernsham et al., montrent que les différences induites par la retenue de l'une ou l'autre de ces méthodes sont attendues comme étant moindres que celles prévues à très hautes températures ($T_e > 100$ eV). Ce fait constitue une première piste qualitative assurant dès lors de la pertinence des deux approches dans notre cas d'étude.

- Recombinaison radiative :

La formulation proposée par Seaton [60] constitue une bonne approche de modélisation de ce phénomène. Celle-ci est basée sur l'expression de la section efficace de photo-ionisation de Kramers, dont l'expression (en cm^2) est donnée ci-dessous

$$\sigma_\nu(n) = \frac{64}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{\pi^4 \cdot m \cdot e^{10}}{c^6} \cdot \frac{z^4}{n^5} \cdot \frac{1}{\nu^3} = 2,815 \cdot 10^{-29} \cdot \frac{z^4}{n^5} \cdot \frac{1}{\nu^3} \quad \mathbf{27)}$$

Avec z la charge du noyau, n le nombre quantique principal de la couche atomique concernée, et ν la fréquence du photon incident. Après intégration sur l'ensemble des fréquences, elle permet d'aboutir au final à une expression (en s^{-1}) directement intégrable au modèle, et fournie par la relation suivante

$$T_{r.rad.} = 5,2 \cdot 10^{-14} \cdot n_e \cdot z \cdot \left(\frac{\chi_n}{k_B T}\right)^{3/2} \cdot e^{\chi_n/k_B T} \cdot E_1\left(\frac{\chi_n}{k_B T}\right) \cdot \frac{2n^2 - \xi_n + 1}{2n^2} \quad \mathbf{28)}$$

Et l'on a $\chi_n = R_y \cdot \left(\frac{z}{n}\right)^2$ le potentiel d'ionisation hydrogénoïde du niveau n (eV), ξ_n est le nombre équivalent d'électrons sur l'orbitale arrivée de nombre quantique principal n, et la fonction $E_1(x)$ est définie par $E_1 = \int_a^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$.

On remarquera que cette formulation donne un taux égal de recombinaison radiative pour tous les niveaux appartenant à une sous couche de même nombre quantique principal.

Cette hypothèse, dérivée de l'expression de la section efficace de Kramers est en pratique mise en défaut car le modèle collisionnel-radiatif n'adhère pas à un schéma « *bundle-n* » (dans lequel on regroupe les niveaux de même nombre quantique principal en super niveaux moyennés). Les niveaux d'une même sous couche peuvent donc être non dégénérés. On considère donc l'étalement des niveaux de même n comme suffisamment faible pour approximer un taux de recombinaison radiative constant sur cet ensemble.

- Désexcitation radiative :

Les taux de désexcitation radiative constituent une des sorties du modèle atomique développé par O. Peyrusse au laboratoire CELIA. On peut évaluer leur valeur à l'aide de la règle d'or de fermi, faisant référence à la probabilité de transition par unité de temps entre deux états atomiques mis en relation par un hamiltonien représentatif d'une perturbation. Appliquée au cas d'une transition quelconque (partie gauche de l'équation), ou à celui d'une transition radiative (partie droite) elle s'exprime [79] de la façon suivante

$$T_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho | \langle j | H | i \rangle |^2 = -\frac{2\pi}{\hbar} \rho | \langle j | e \vec{r} | i \rangle |^2 = -\frac{2\pi}{\hbar} \rho \left| \int_{space} \psi_j^* \cdot e \vec{r} \cdot \psi_i r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right|^2 \quad \mathbf{29)}$$

ρ étant la densité d'états par unité d'énergie (eV^{-1}), $\langle i |$ (ou Ψ_i) et $\langle j |$ (ou Ψ_j) respectivement les fonctions d'onde représentatives des états atomiques initiaux et finaux, H un hamiltonien qui peut être celui représentatif du moment dipolaire électrique dans le cas d'une transition radiative, et proportionnel à la distance \vec{r} séparant le barycentre des charges positives de celui des charges négatives.

Cette formulation étant communément nommée forme en position, il est important pour la suite de noter que d'autres formulations peuvent exister dans le cas de calculs de taux de transitions radiatives. C'est le cas notamment des formes en vitesse et en accélération.

Indépendamment de la forme choisie, il est alors possible d'effectuer le calcul des intégrales de fonctions d'ondes correspondant aux éléments de matrice décrits ci-dessus et d'en tirer la valeur d'un taux radiatif.

Les taux radiatifs sont les seuls taux à ne pas être corrélés aux calculs effectués dans le modèle collisionnel radiatif à proprement parler. Leurs valeurs sont fixées et

stockées dans un fichier auquel accède le code afin de résoudre l'équation bilan détaillée en début de section.

Les processus atomiques examinés ci-dessus sont souvent de nature réversible, et il pourrait donc être nécessaire théoriquement d'utiliser deux formulations déterminant les taux d'occurrence d'un évènement et celui de son inverse.

Cette complication n'a heureusement pas lieu d'être, en raison du principe de l'« **équilibre détaillé** ». Cette appellation désigne le fait que l'on puisse à partir de la valeur du taux d'un processus donné, calculer directement et sans l'aide d'un formalisme tel que décrit précédemment, la valeur du taux de son processus inverse.

Cela est dû à une des propriétés de l'Équilibre Thermodynamique Local appelée **micro réversibilité des processus à l'ETL**, qui stipule que à l'ETL par unité de temps chaque processus compense exactement en importance son processus inverse. Cela se traduit par l'égalité suivante :

$$N_i \cdot T_{i \rightarrow j} = N_j \cdot T_{i \leftarrow j} \quad \mathbf{30)}$$

Or comme l'hypothèse de l'équilibre (ETL ou non ETL) n'influence que le calcul des populations des niveaux et non celui des taux, on peut utiliser même hors ETL cette égalité afin d'en déduire le taux inverse grâce à la statistique de Maxwell-Boltzmann ou de Saha-Boltzmann suivant les processus considérés.

l) Imposition de l'équilibre thermodynamique local :

Une des qualités les plus remarquables des modèles collisionnels-radiatifs consiste à pouvoir réaliser une quantification de l'écart à l'équilibre en comparant les valeurs des populations obtenues lors du bilan complet sur les processus atomiques, avec celles que l'on pourrait obtenir dans le cas idéal de l'ETL.

La différence entre ces deux cas se fait jour dans le cadre d'une simulation à travers la valeur donnée aux processus radiatifs (i.e dans notre état principalement les recombinaisons et désexcitations radiatives), y compris dans le cas où l'on pourrait par avance ne pas s'attendre à faire face à une situation d'ETL.

En effet, l'équilibre thermodynamique local étant défini comme la situation dans laquelle les processus collisionnels l'emportent largement sur les processus radiatifs, il est possible de simuler cette configuration pour n'importe quel couple de paramètres (n_e, T_e) en imposant artificiellement aux taux radiatifs de prendre comme valeur zéro.

Les taux collisionnels restant non nuls, l'équilibre est alors assuré comme le montre le graphique de Boltzmann en populations dépeignant en Figure 3.11 les résultats obtenus pour un plasma d'aluminium à une température fixée de $T_e = 1$ eV à une densité électronique de $n_e = 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Le groupe de points situé à la gauche du graphique correspondant aux niveaux de l'aluminium atomique, puis au milieu à ceux de l'ion Al II, et enfin deux points sur la droite représentatifs des populations du niveau fondamental de Al III.

On remarquera qu'entre 5,9 eV et 12,5 eV on peut déceler la présence de niveaux atomiques d'aluminium situés à des énergies supérieures au potentiel d'ionisation de l'élément (5,9857 eV

[85]). Il s'agit là de la prise en compte de niveaux correspondant à des configurations doublement excitées impliquées dans certains phénomènes comme par exemple l'auto-ionisation et la recombinaison diélectronique [86].

d) Résultats du modèle collisionnel-radiatif élaboré:

Il paraît important de quantifier de prime abord le degré de pertinence d'une évaluation stationnaire dans le chiffrage de la physique radiative d'un milieu aussi éphémère qu'un plasma induit par laser.

Tout d'abord, si l'on se réfère à la littérature dévolue à l'étude spectroscopique de plasmas induits par laser à pression atmosphérique ([38], [71]), il devient rapidement patent que l'échelonnement entre les temps caractéristiques associés à l'excitation (10^{-9} - 10^{-8} s), ceux associés à l'équilibre d'ionisation (quelques 10^{-8} s) et ceux caractéristiques de l'évolution fluide du plasma (10^{-7} - quelques 10^{-6} s) penche clairement en faveur d'une simulation stationnaire de l'émission du plasma LIBS en vertu des éléments de discussion précédemment exposés dans ce chapitre en section 4-c). Une discussion sur l'état d'Equilibre Thermodynamique Local du milieu peut donc être sereinement considérée en regard de résultats obtenus sur des simulations stationnaires.

Cependant, l'aspect évolutif du plasma ne devrait pas être considéré comme un simple phénomène de second ordre dans le cadre de notre problème étude. Il est en effet notoirement admis dans la communauté LIBS qu'il est très difficile d'obtenir des spectres de bonne qualité (et donc exploitables) par le biais d'une mesure possédant un temps de porte court, i.e au moins 10 fois plus réduit que le temps caractéristique associé à la dynamique d'expansion du panache. En conséquence, la plupart des expériences conduites en LIBS utilisent alternativement soit des temps d'exposition longs (quelques centaines de ns à quelques μ s) soit même des temps de collection pouvant être considérés comme semi-infinis au regard de la durée de vie du plasma (comme c'est par exemple notre cas à Bordeaux avec une CCD collectant l'émission du milieu pendant plus de 250 μ s !).

Le plasma voyant ses paramètres physiques varier durant cet intervalle, on est donc en droit de se poser la question sur ce que doit au final représenter la température dérivée d'un graphe de Boltzmann obtenu par ce biais. C'est pour cette raison que nous tenterons à la suite de nos études stationnaires de répondre quantitativement à ce questionnement.

i) Simulations stationnaires

On note d'ors et déjà dans la Figure 3.10 une différence significative existant dans les pentes relatives aux niveaux d'Al I, II, et III. La droite de Boltzmann permet donc en théorie de mesurer les pentes relatives aux différents groupes de points de la simulation collisionnelle radiative, et de les comparer avec la température électronique de 1 eV du plasma.

Sans surprise, dans un cas simulant un milieu à l'ETL (points bleus), la température d'excitation associée à la répartition énergétique des niveaux suit une loi de Boltzmann selon une température égale à la température électronique. On a alors : $T_{exc.} = T_e = 1$ eV.

En revanche si on se réfère aux séries de carrés rouges, elles mêmes représentatives d'un plasma simulé sans hypothèse d'équilibre, on constate que les températures associées aux neutres et aux ions diffèrent de celle associée aux électrons du plasma jusqu'à une valeur d'environ 9 %. On note dans le tableau 3.1 ci-dessous les différentes températures (en kelvins) relevées grâce à cette simulation.

Tableau 3-1 : Comparaison des températures d'excitation trouvée pour un plasma stationnaire et homogène d'aluminium dont les caractéristiques (n_e , T_e) se trouvent en Figure 3.10

| Nature de la population | Température électronique (K) | Température d'excitation (K) | Type de simulation |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------------|
| Al I, Al II | 11604 | 11604 | ETL |
| Al I | 11604 | 10626 | CR |
| Al II | 11604 | 11073 | CR |

Il est intéressant de constater que les écarts en température (978 K dans le cas d'Al I et 531 K dans le cas d'Al II) sont tous deux supérieurs aux incertitudes affectant la mesure des températures d'excitation (de l'ordre de 5 %, y compris dans les cas où l'erreur commise dans l'évaluation des paramètres atomiques des éléments chimiques du milieu excède 50 % [38]).

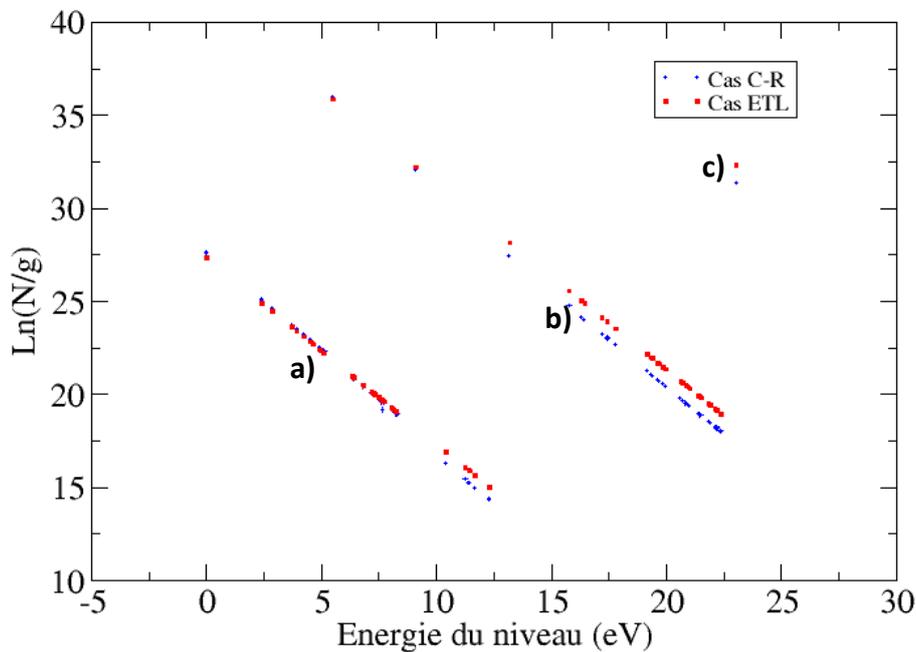


Figure 3.10 : Comparaison ETL / CR de la répartition énergétique des niveaux atomiques d'Al I, II et III pour $n_e = 5.10^{15} \text{ cm}^{-3}$ et $T_e = 1 \text{ eV}$.

Le formalisme du modèle autorise alors à paramétrer la comparaison ETL-CR en fonction des deux paramètres n_e et T_e à l'exemple des deux études reproduites en Figures 3.11 et 3.12 en page suivante. Ces dernières prolongent notre étude préliminaire conduite sur l'aluminium, élément majeur des matrices composées de sols (cf. chapitre 2) et bien connu par les théoriciens et expérimentateurs. Celui-ci nous a semblé être par la même l'élément le plus pertinent pour entamer notre conduite de travaux théoriques.

Plusieurs choses peuvent être notées dans les figures qui sont ici retranscrites. En premier lieu, on note ici que seule la très forte influence exercée par la valeur en densité électronique transparaît au niveau des illustrations. A une température électronique fixe de 1 eV, on note notamment le passage du plasma depuis un régime quasiment coronal (à $n_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), pour lequel la détermination d'une température d'excitation unique n'est pas possible (notamment dans le cas des ions Al II), vers une dynamique radiative très favorable à l'établissement de l'ETL (à $n_e = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), pour laquelle les valeurs des populations des niveaux excités sont quasiment indistinctes des valeurs qui seraient les leurs pour un équilibre thermodynamique parfaitement établi.

Le rôle prépondérant exercé par la densité électronique peut s'expliquer par sa prééminence dans la variation des taux collisionnels et parmi ces derniers notamment de celui d'excitation et de dé-excitation collisionnelle. La relation décrivant l'importance relative ce type de processus peut être dépeinte par un produit de fonction dépendantes des grandeurs n_e et T_e [87] :

$$C_{ij} \propto n_e \cdot \frac{\exp\left(-\frac{E_{ij}}{k_B T_e}\right)}{\sqrt{T_e}} \quad \mathbf{31)}$$

Avec C_{ij} le taux d'excitation (ou dé-excitation) collisionnelle liant deux niveaux liés d'un lourd ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) séparés d'une énergie de E_{ij} (eV), n_e la densité électronique du plasma (cm^{-3}), et T_e la température électronique du milieu (eV).

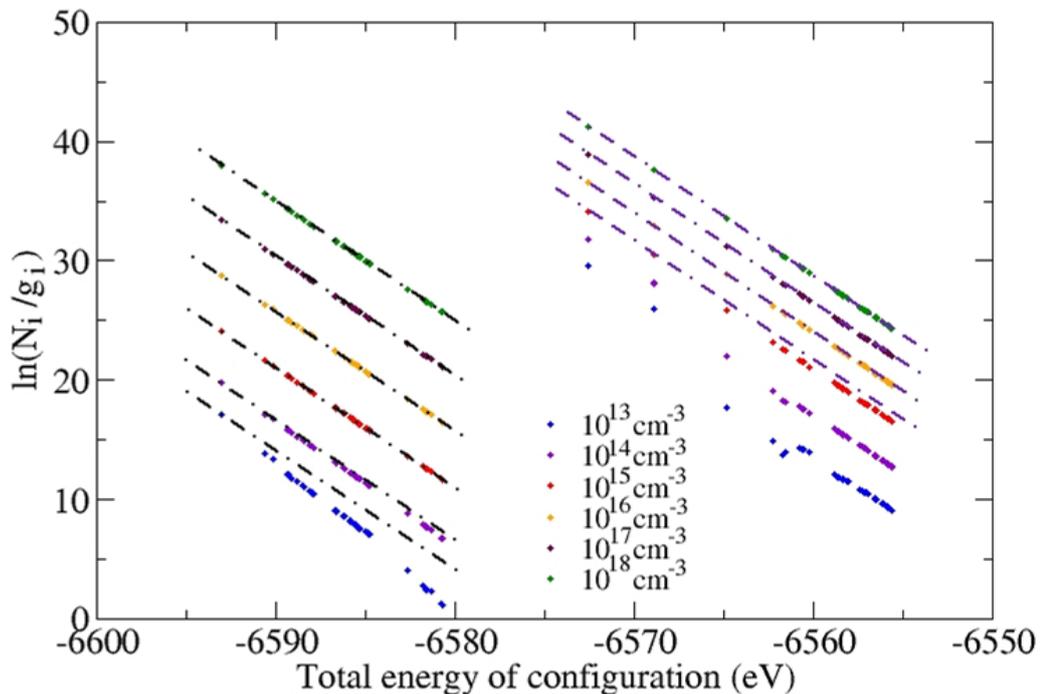


Figure 3.11 : Distribution des états excités d'Al I et Al II à une température de 1 eV en fonction de la densité électronique du plasma LIBS. On notera que l'on a volontairement décalé pour plus de clarté la position en énergie des niveaux d'Al II. Ces énergies sont représentatives de l'énergie de tout le cortège électronique.

Il devient apparent que la dépendance proportionnelle en densité des taux collisionnels conduit à leur très forte variation lorsque cette dernière varie de 5 ordres de grandeur, et ce de façon beaucoup plus marquée que sous l'influence du facteur en température laquelle ne variant que très peu en comparaison avec n_e , chose confirmée par le modèle lorsque l'on choisit de représenter graphiquement la répartition énergétique des niveaux excités de l'atome d'Al I en fonction de la température (pour une densité fixe de 10^{16} cm^{-3} , Figure 3.13).

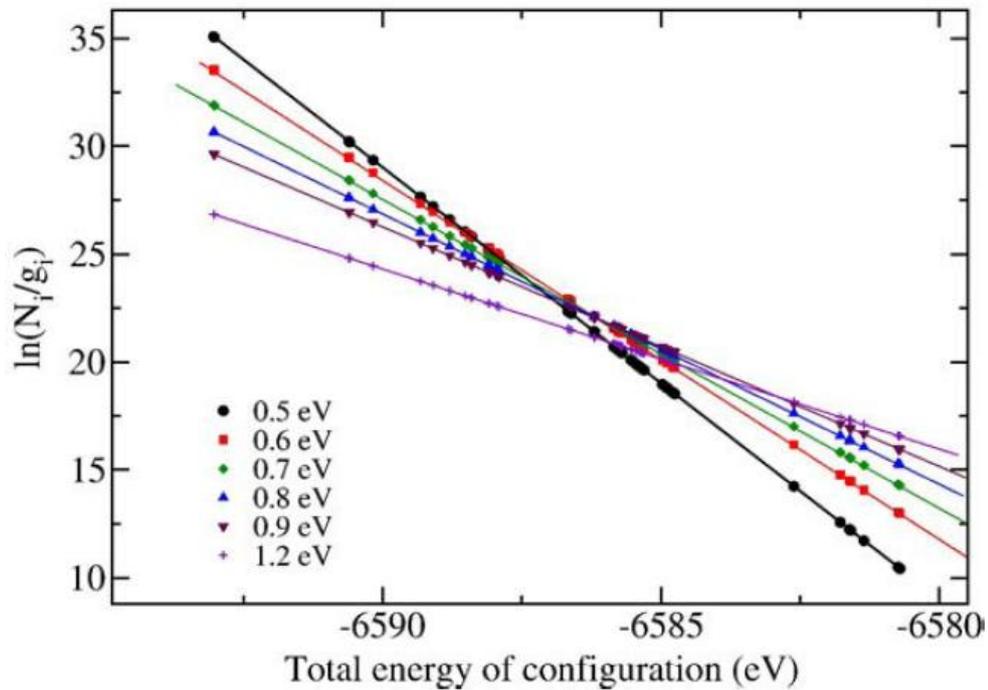


Figure 3.12 : Influence de la température sur la distribution (marqueurs) des états excités d'Al neutre, pour une densité électronique fixée de 10^{16} cm^{-3} . Les lignes de différentes couleurs sont elles caractéristiques de distribution de Boltzmann aux températures considérées. Les énergies sont représentatives de tout le cortège électronique là encore.

En second lieu, s'il est remarquable de constater que la répartition de Boltzmann semble suivie de manière satisfaisante par les électrons liés d'Al I et II au-delà de 10^{16} cm^{-3} , la nature visuelle du diagnostic interdit malheureusement de rapporter de façon plus précise la déviation à la situation d'ETL des populations des différentes sous couches. Il est nécessaire pour cela d'entrer plus en détail dans les résultats donnés par le modèle pour résoudre cet obstacle.

Pour ce faire, on a l'habitude d'écrire le rapport (généralement appelé rapport b_i ou i est le numéro attribué au niveau considéré dans la modélisation) entre les valeurs ETL et CR [61]. Il est d'usage [88] de considérer un niveau à l'ETL si la valeur de sa population hors ETL diffère de moins de 10 % de sa valeur à l'équilibre.

Cette limite se justifie par la précision généralement apportée dans la connaissance des intensités de raie, cette dernière étant chiffrée à moins de 2-3 % dans le cas de raies intenses obtenues dans des plasmas expérimentalement de bonne répétabilité [34]. Si l'on se base donc sur le critère :

$$0,9 < \frac{N_{CR}}{N_{ETL}} < 1,1 \quad 32)$$

Il est alors possible de quantifier l'écart à l'ETL des niveaux en fonction des paramètres (n_e , T_e) et en conséquence de trouver **précisément** quelle sera la densité critique pour laquelle l'approximation d'ETL se justifiera pour un niveau donné. On comprend bien que cette chose est difficile à réaliser par l'intermédiaire d'un graphe de Boltzmann en populations dès lors que l'approche de la situation d'équilibre se traduit par une faible divergence graphique entre la tendance ETL et celle « hors ETL ».

Il est utile de souligner à cette heure qu'en se rappelant de l'équation liant l'émissivité d'une raie et la population d'un niveau donnée au chapitre 1, on sait que l'intensité d'une raie étant

proportionnelle à la population du niveau excité supérieur de la transition. Il vient que si la différence relative entre les populations à l'ETL et « hors ETL » excède 10 %, l'erreur commise dans l'évaluation de la raie sera **au minimum** de 10 %, toute raie émise dans un plasma étant affectée d'un élargissement qui impose de ne pas se baser uniquement sur un formalisme décrivant des transitions infiniment fines.

Un exemple de ce type d'étude peut être observé en Figure 3.13 dans le cas d'études conduites sur l'aluminium, l'argon, et le cadmium à une température fixe de 1eV, la densité électronique variant entre 10^{15} cm^{-3} et 10^{18} cm^{-3} .

Il est important ici de justifier notre étude caractérisée ici par le choix de l'argon et du cadmium comme éléments complémentaires à l'aluminium dans une optique d'examen des hypothèses de la CF-LIBS pour le cas de sols pollués. Ce choix peut s'invoquer relativement à l'argon par son usage étendu en spectrochimie et dans un nombre important d'étude en LIBS comme gaz « tampon ». Celui-ci permet traditionnellement d'obtenir un plasma plus chaud et dense qu'à l'accoutumée, favorable à l'émergence de raies d'éléments minoritaires au sein du panache autrement plus délicats à détecter par ablation dans l'air. Le cadmium pour sa part étant un exemple représentatif d'un métal lourd présent à l'état de traces dans les sols et de structure atomique peu complexe (comparativement à d'autres éléments comme le plomb ou le chrome [89]), il nous a semblé être un élément de choix pour réaliser une étude modèle sur le sujet des caractéristiques liées à ETL dans les métaux lourds.

La limite représentée par la ligne de démarcation violette correspondant au critère fixé précédemment, on en déduit la densité critique nécessaire à l'imposition de l'ETL et **suffisante uniquement dans le cas où le plasma LIBS peut être assimilable à un milieu suffisamment homogène et stationnaire.**

Si l'on se concentre sur le cas des niveaux fondamentaux des structures atomiques ici considérées, ceux-ci étant notoirement connus ([18], [19]) pour leur plus grande reluctance à suivre une statistique de Maxwell-Boltzmann, on obtient alors les valeurs suivantes pour les trois éléments ici investigués à $T_e = 1 \text{ eV}$:

| | | |
|-------------|--------------------------------------|---|
| aluminium : | 10^{16} cm^{-3} | (Mac Whirter pour Al II : $5,24 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) |
| argon : | $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ | (Mac Whirter pour Ar II : $4,05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) |
| cadmium : | $1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ | (Mac Whirter pour Cd II : $2,83 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) |

On peut apprécier les valeurs indiquées par le modèle collisionnel-radiatif et celles préconisées par le critère de Mac Whirter, critère ayant pour point commun avec celui de Griem précédemment mentionné, d'avoir été dérivé à l'origine dans le cas d'atomes ou ions purement hydrogénoïdes. Ce critère s'exprime comme suit pour deux niveaux séparés en énergie de ΔE (en eV) [91] :

$$n_e \geq 1,6 \times 10^{12} \cdot \Delta E^3 \cdot \sqrt{T_e} \quad \mathbf{33)}$$

Où l'on a indiqué la densité électronique du plasma n_e en cm^{-3} et T_e la température électronique en K. Comme indiqué dans la référence [18], on préfère généralement utiliser dans ce critère l'écart en énergie correspondant à la première transition de résonance liant le fondamental et un niveau excité, le plasma étant considéré comme à l'ETL si sa densité excède la valeur indiquée par le critère.

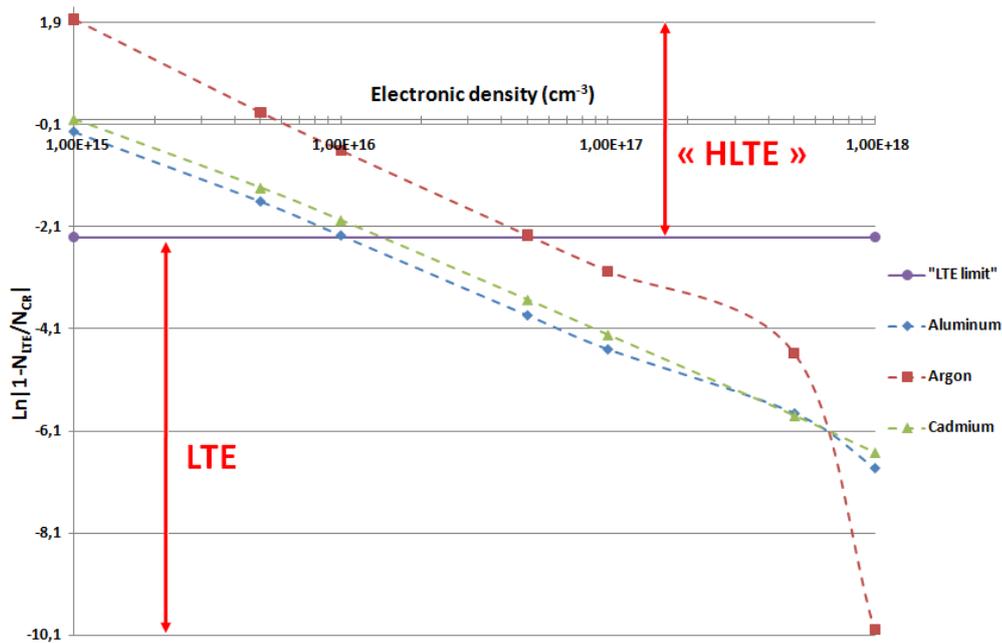
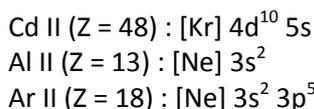


Figure 3.13 : Evolution de l'écart à l'ETL des populations correspondant aux niveaux fondamentaux d'Al II, de Cd II, et d'Ar II en fonction de la densité du plasma à une température fixée de 1 eV. La ligne horizontale violette indique la limite délimitant chaque régime (ETL/HETL)

Il est frappant de constater que de manière générale les densités nécessaires à l'alignement sur une statistique d'ETL des niveaux fondamentaux de l'aluminium II, du cadmium II, et de l'argon II sont surestimées jusqu'à parfois presque un ordre de grandeur par ce même critère qui, rappelons-le encore une fois n'est strictement valable que dans le cas d'atomes ou d'ions hydrogénoïdes.

Cette dernière remarque peut nous amener à constater des corrélations intéressantes quant au degré d'inexactitude que peut receler le critère de Mac Whirter en fonction de la complexité de la structure atomique considérée dans les ions Al II, Ar II et Cd II. Celles-ci sont répertoriées ci-dessous [90] pour les trois éléments classés par ordre croissant de désaccord avec le formalisme de Mc Whirter :



Où [Ne] et [Kr] correspondent aux configurations électroniques fondamentales des gaz rares Néon et Krypton.

On constate que la structure électronique du cadmium ionisé se rapproche d'autant plus de celle d'un ion hydrogénoïde que ses comparses, dans la mesure où l'électron optique 5s est seul dans une configuration pour laquelle toutes les sous couches internes sont pleines. Il peut être intéressant de se poser la question si, au final, il peut être pertinent de considérer grosso modo cette structure atomique comme une structure quasi-hydrogénoïde, l'électron 5s subissant en première approximation l'influence d'un noyau de rayon et charge effectives déterminés par le noyau de cadmium et son cortège électronique de sous-couches fermées. Le système se réduit alors à un type d'atome très similaire à celui de l'hydrogène.

Cette approximation (utilisée par exemple dans le modèle de Slater pour la détermination des potentiels d'ionisation des éléments chimiques [92]) ne considère bien entendu pas les interactions

électron-électron ni même les interactions entre configurations, caractéristiques d'éléments possédant un grand nombre d'électrons liés. On ne peut donc vraisemblablement pas être la mettre en avant de manière à réaliser des calculs collisionnels précis.

A l'inverse, elle permettrait d'expliquer le plus mauvais accord s'appliquant dans les exemples de l'aluminium et de l'argon. Dans le cas de Al II, l'électron optique (3s) est situé au sein d'une sous-couche complète dans laquelle les effets dus à la répulsion électronique (et donc à un plus grand écart par rapport à la situation de Slater) sont plus importants en raison de la présence d'un autre électron 3s. Ce constat se trouve exacerbé dans le cas d'Ar II pour lequel la sous-couche électronique contenant l'électron excitable n'est de surcroît pas complète, démultipliant par la même les possibilités d'interaction entre configurations.

Au-delà de ce raisonnement, peut être convient-il, à la lumière de ces constats de s'interroger sur des critères simples permettant de considérer une configuration électronique comme semblable à une configuration hydrogénoïde. Si cette approche voyait sa pertinence confirmée, il serait alors plus facile de distinguer les structures pour lesquelles le critère de Mac Whirter aurait le plus de chances de ne pas être satisfait, et en conséquence permettre de réaliser les corrections nécessaires à la prise en compte de la structure complexe des éléments chimiques identifiés.

Dans l'immédiat, il est possible de réitérer notre procédure de prédiction des écarts à l'équilibre représentés en Figure 3.13, en changeant cette fois la valeur du paramètre température électronique (T_e) intégré dans la simulation. Si on note $n_{crit.}$ la densité critique nécessaire au respect du critère sur l'ETL évoqué précédemment, il serait alors possible proposer une dépendance alternative en température de $n_{crit.}$ que l'on pourrait comparer utilement avec le critère de Mc Whirter. Les résultats de ce travail mené dans le cas de l'aluminium neutre et ionisé sont reportés en Figure 3.14 et 3.15 pour des températures électroniques s'échelonnant entre 0,6 eV (6962 K) et 2 eV (23208 K), typiques de résultats d'expériences LIBS [62].

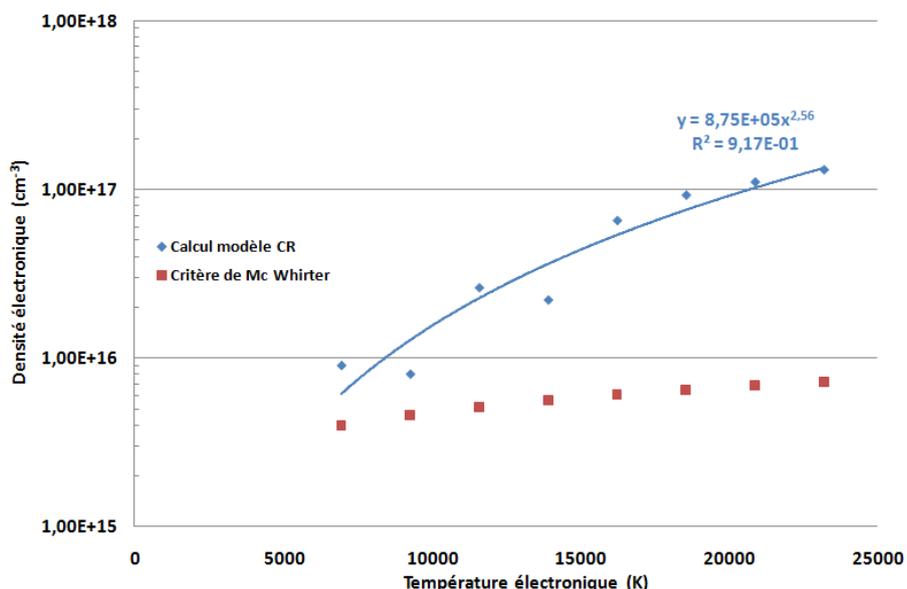


Figure 3.14 : Dépendance en température de la densité critique au-delà de laquelle l'ETL est susceptible de s'imposer (courbe et symboles bleus). Celle prédite par le critère de Mac Whirter est représentée par des carrés rouges.

Considérons en premier lieu le cas des niveaux atomiques de l'aluminium neutre en nous appuyant sur la Figure 3.14 illustrant la dépendance en température du paramètre $n_{crit.}$ concernant le niveau fondamental d'Al I. La caractéristique la plus frappante de cette évolution, au-delà des valeurs

supérieures dérivées par le calcul en regard de celles supposées par le critère de McWhirter, tient dans sa forte dépendance en température proche de $T^{5/2}$ qui contraste singulièrement avec la dépendance en $T^{1/2}$ habituellement invoquée dans les contributions dédiées à l'étude de l'ETL.

Cette dynamique est conservée dans le cas de l'ion aluminium (où l'on considère là encore une des premiers niveaux excités de la particule, ici un des niveaux $3P^o$ de la configuration $[\text{Ne}] 3s 3p$), ce qui amène le paramètre $n_{\text{crit.}}$ à dépasser la valeur suggérée par le critère de Mac Whirter dès la température de 1,8 eV. En revanche, sur le reste de l'étendue de la gamme habituelle de températures rencontrées en LIBS, les conditions d'excitation rencontrées semblent plus favorables.

Il est utile d'expliquer la différence de dépendance en température des deux nouveaux critères proposés pour respectivement l'aluminium neutre et une fois ionisé avec celle du critère de Mac Whirter et de détailler toutes les implications que ceux-ci recèlent.

D'après la Figure 3.14 : $n_e \geq 8,75 \times 10^5 \cdot T_e^{2,6}$ **34)**

D'après la Figure 3.15 : $n_e \geq 3 \times 10^6 \cdot T_e^{2,4}$ **35)**

Où l'on a noté n_e la densité du plasma (en cm^{-3}) et T_e sa température (en K).

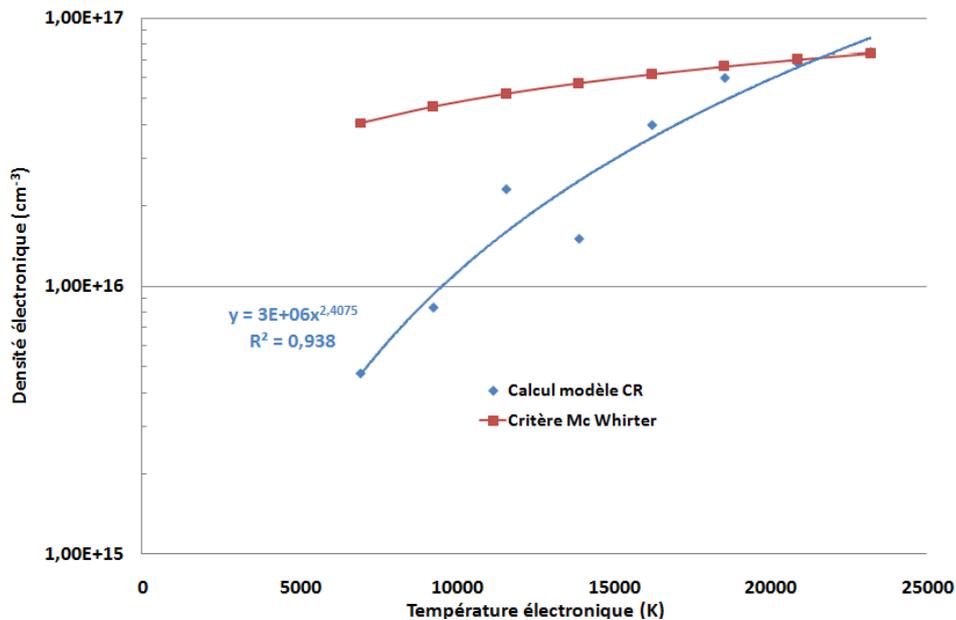


Figure 3.15 : Comparaison identique à celle de la Figure 3.15 mais pour l'ion Al II.

Tout d'abord examinons l'origine physique de l'évolution en température telle qu'elle est restituée par les critères de Griem et Mac Whirter. Ceux-ci fondent leur raisonnement sur l'inégalité valable quel que soit la structure atomique considérée, et liant les processus de dé-excitation collisionnelle et les processus de dé-excitation radiative suivant la relation écrite ci-dessous

$$\forall (m, n) \text{ avec } m > n \Rightarrow n_e \cdot n_m \cdot X_{mn} > 10 \cdot n_m \cdot A_{mn} \quad \mathbf{36)}$$

Les nombres n et m désignant les numéros des niveaux atomiques de la structure considérée, n_e est la densité du plasma (cm^{-3}), n_m la population du niveau supérieur m (cm^{-3}), X_{mn} les taux de désexcitation par collision ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et de désexcitation radiative (s^{-1}).

Sur la base de cette expression, les auteurs de ces critères incluent dans l'équation, l'expression du taux de désexcitation collisionnelle proposé par Seaton (valable pour des ions très chargés exhibant des potentiels électriques à caractère très coulombien [93]), et dont l'expression est

$$X_{mn} = \left(6,5 \times 10^{-4} \cdot n_e \cdot f_{mn} \cdot \frac{g_n}{g_m}\right) \cdot T_e^{-1/2} \cdot \Delta E^{-1} \quad \mathbf{37)}$$

Où l'on a introduit f_{mn} la force d'oscillateur de la transition, $g_{n,m}$ les dégénérescences des niveaux n et m , T_e la température électronique du plasma (eV) et ΔE l'écart (eV) énergétique entre les niveaux m et n .

L'introduction dans le raisonnement de la relation classique liant force d'oscillateur et coefficient d'Einstein pour la dé-excitation radiative [79] conduit alors à la relation de Mac Whirter recherchée. Cette relation n'est pour autant pas incluse dans le modèle, la relation proposée par Van Regenmorter plus adaptée au cas d'atomes ou d'ions peu chargés¹⁴ à été préférée. Le taux de désexcitation par impact électronique s'exprimant alors

$$X_{mn} = \left(1,16 \times 10^{-6} \cdot n_e \cdot f_{mn} \cdot \frac{g_n}{g_m} \cdot R_y \cdot G(T_e)\right) \cdot T_e^{-1/2} \cdot \Delta E^{-1} \quad \mathbf{38)}$$

Où R_y est l'énergie associée à un Rydberg (environ 13,606 eV), et $G(T_e)$ est le facteur de Gaunt dépendant de la température électronique du plasma. La distinction entre ces deux formules se faisant premièrement dans l'amplitude d'un ordre de grandeur d'écart accordée au processus suivant ces deux formules, mais aussi dans la dépendance en température du facteur de Gaunt, Van-Regenmorter lui ayant donné pour expression :

$$G(T_e) = 0,15 + 0,28 \exp\left(\frac{\Delta E}{T_e}\right) \cdot \int_{\Delta E}^{+\infty} \frac{e^{-\frac{E}{T_e}}}{E/T_e} dE \quad \mathbf{39)}$$

L'intégration se faisant sur l'énergie de l'électron impactant l'atome (ou ion). La valeur de la dépendance en température du facteur de Gaunt étant fortement dépendante de la structure électronique du système interagissant avec l'électron libre (via le paramètre d'écart énergétique entre les niveaux ΔE notamment), il n'est dès lors pas étonnant de ne pas systématiquement retrouver la dépendance en $T_e^{1/2}$ caractéristique des critères énoncés plus haut.

Finissons cette discussion par deux remarques factuelles : la première d'ordre chronologique, consiste à souligner que les deux expressions citées dans ce chapitre de thèse ont été formulées l'une dans un ouvrage de 1963 [92], l'autre dans une monographie datée de 1965. Ces travaux, malgré leur concomitance avec l'époque d'apparition des premiers modèles collisionnels-radiatifs par Bates et al. (en 1962 [55]), s'appuient encore principalement sur des expressions de taux calculés à partir de sections efficaces semi-empiriques et connues à l'époque comme valables dans le cadre de l'hydrogène ou d'atomes légers capables de fournir des ions peu chargés dont la structure atomique est proche de l'état hydrogénoïde.

Dans un deuxième temps, un examen attentif des dernières publications de Fujimoto et Mac Whirter [61] permet de constater que les critères dérivés (toujours dans le cas d'atomes et d'ions hydrogénoïdes : H I, He II et Fe XXVI) ne se basent plus uniquement sur le respect de règles générales d'ordres de grandeur entre les processus collisionnels et les processus radiatifs mais également sur la résolution d'un système complet d'équations identiques à celles développées dans ce manuscrit. Il est particulièrement instructif de noter la modification substantielle de la dépendance en température du critère dérivé pour l'imposition complet de l'ETL dans cette étude.

Celui-ci dépend désormais de la nature de l'élément lourd composant le plasma selon l'évolution :

$$\frac{n_e}{z^7} \geq 1,5 \times 10^{18} \cdot \left(\frac{T_e}{z^2 10^6}\right)^\alpha \quad \mathbf{40)}$$

¹⁴ Même si imparfaite, car valable en toute rigueur uniquement dans le cas de transitions dipolaires électriques mettant en jeu le niveau fondamental de l'atome ou de l'ion.

Avec z la charge du noyau de l'atome considéré, n_e la densité électronique (en cm^{-3}) et T_e la température électronique du plasma (en K), le paramètre α étant exprimé par :

$$\alpha = 0,55 - \left(\frac{0,49}{z}\right)^{3/2} \quad \mathbf{41)}$$

On constate des lors que seuls les ions hydrogénoïdes possédant un Z élevé comme le fer sont à même de suivre une dépendance en température en $T_e^{1/2}$, ce qui constitue un encouragement à penser que d'autres évolutions peuvent être susceptibles de s'imposer dans le cas d'éléments non hydrogénoïdes comme l'aluminium et ses ions peu chargés.

Pour terminer cette partie, nous enrichirons notre discussion en apportant une réflexion illustrant les implications concrètes de cette étude sur un exemple tiré de la littérature traitant de la question de l'ETL en LIBS. Cette démarche constituera en outre une introduction pertinente avant de nous pencher sur les aspects non-stationnaires caractéristiques des plasmas LIBS et leurs conséquences.

Nous nous baserons sur le travail effectué par Barthelemy et al. au cours duquel les paramètres physiques du plasma ont été évalués à l'aide de spectroscopie d'émission optique, dans le but de scruter les conditions d'établissement de l'ETL dans un panache d'aluminium [62]. L'ablation d'une cible d'aluminium contenant de petites impuretés métalliques (de fer notamment) était réalisée à l'aide d'un laser XeCl délivrant à 308 nm des impulsions de 10 ns (FWHM) créant à la surface de l'échantillon une fluence laser de l'ordre de 10 J.cm^{-2} . L'émission **intégrée en espace** du plasma était collectée à l'aide d'une fibre optique, conduisant la lumière à l'entrée d'un spectromètre Czerny-Turner (Jobin-Yvon Triax 550). L'analyse de raies de fer I placées entre 344 et 408 nm permettait de tracer des diagrammes de Boltzmann permettant de remonter à la température d'excitation du milieu, généralement assimilée à la température électronique dans les études pratiques d'analyse en LIBS. Le graphique 3.16 adapté de ce travail et correspondant aux évolutions de la densité et température électronique est reproduit ci-dessous.

Les évolutions en pointillés larges et courts représentent respectivement les valeurs n_{crit} , les plus défavorables à l'imposition de l'ETL, à savoir celles trouvées pour l'atome Al I telles que préconisées par le critère de Mac Whirter, et celles issues de l'équation dérivée par le modèle collisionnel-radiatif pour l'ion Al II.

On voit immédiatement que les deux situations données par ces critères diffèrent sensiblement. L'ETL ne semble plus valide après $1,5 \mu\text{s}$ selon Mc Whirter, tandis que le plasma est en principe continuellement (au moins jusqu'à $3 \mu\text{s}$) à l'ETL selon les estimations fournies par notre critère.

Ces deux constats théoriques entrent malheureusement en violation avec les constatations expérimentales des auteurs, ces derniers trouvant une température différente (y compris au degré d'incertitude des mesures près) entre la température d'excitation, et la température d'ionisation du plasma telle que déduite d'un rapport entre deux raies appartenant à des degrés d'ionisation différents d'un même élément¹⁵. Cette inégalité de températures entrant visiblement en contradiction avec une situation d'ETL, nous avons alors décidé de simuler l'évolution de ce plasma à l'aide de la version non stationnaire du modèle.

¹⁵ Dans cette publication, on utilise le rapport entre la raie de Mg II à 279,55 nm et celle de Mg I à 285,21 nm.

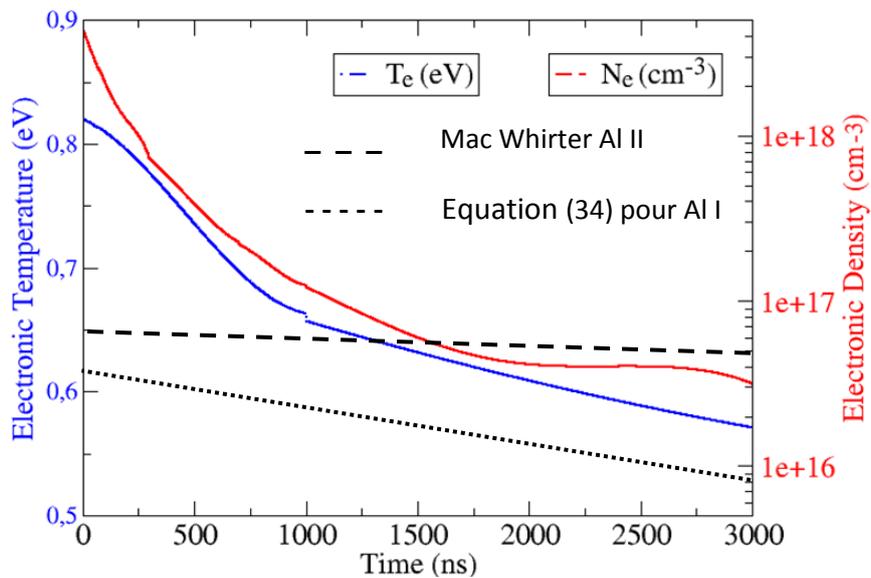


Figure 3.16 : Evolution en n_e (courbe bleue) et T_e (courbe rouge) rapportée dans [62] d'un plasma d'aluminium. On rapporte en comparaison les densités critiques au sens du critère de Mac Whirter (pointillés larges) et de l'équation (34) (pointillés courts) de ce chapitre.

j) Simulations instationnaires

Un modèle collisionnel-radiatif instationnaire peut simuler de plusieurs moyens l'évolution d'un plasma transitoire comme un plasma induit par laser. La première solution est d'envisager le modèle comme l'adjoint d'un modèle d'évolution fluide du plasma recevant en input (n_e , T_e) de la part du modèle fluide, et retournant à celui-ci l'émission locale (ou l'opacité) de la cellule de plasma simulée, laquelle peut rentrer dans le calcul de plusieurs grandeurs physiques entrant dans les calculs d'hydrodynamique.

Cette solution étant très coûteuse numériquement, elle n'est réellement considérée en pratique que si le terme de perte d'énergie radiative entrant dans l'équation bilan de conservation de l'énergie devient appréciable devant l'énergie mise en jeu par la simple expansion mécanique du milieu [95].

Ceci n'étant pas le cas en LIBS [95], il convient d'adopter une technique plus simple. Cette dernière consiste à lister les différentes valeurs du couple (n_e , T_e) au cours du temps prédites indépendamment par un modèle ou obtenues par le biais d'une expérience, et à les interpoler de manière à obtenir une valeur à chaque instant espacé dans le temps d'un délai, nommé pas de temps et noté Δt . Ces valeurs constituent dès cet instant les entrées du modèle, dont on résoud à chaque pas de temps le système d'équations suivant le schéma implicite présenté par l'équation (19) de ce chapitre.

Dans l'exemple fourni par les mesures de Barthelemy et al. [62], nos simulations indiquent comme attendu que l'évolution fluide du plasma est suffisamment lente pour voir converger les populations des niveaux atomiques et ioniques du plasma vers celles obtenues par le biais d'un calcul stationnaire, et en second lieu, qu'à chaque pas de temps de la simulation le plasma semble être très proche d'une situation d'ETL.

On remarque néanmoins une augmentation significative du degré d'ionisation du plasma LIBS de façon continue tout au long des deux premières microsecondes de vie du milieu. Ce fait est

particulièrement visible lorsque l'on aperçoit l'évolution au cours du temps du degré d'ionisation moyen du plasma ainsi que cette dernière est exposée en Figure 3.17.

La signification profonde de ce processus trouve sa part d'explication à la fois dans l'équation bilan (17) présentée dans la description du formalisme collisionnel-radiatif, mais aussi dans les propriétés intrinsèques de la dynamique d'ionisation des plasmas créés par laser à fluences faibles à modérées. On considère en effet que dans cette gamme de conditions d'excitation le degré d'ionisation du plasma est usuellement régi par la compétition entre les deux phénomènes dominants que sont l'ionisation collisionnelle d'une part, et la recombinaison à trois corps de l'autre [74].

Si l'on restreint l'équation (19) simplement à un bilan entre l'importance relative de ces deux processus, il est remarquable de constater que le membre représentant l'ionisation par impact est proportionnel à la valeur de la densité électronique n_e , tandis que celui relatif à la recombinaison à trois corps dépend de ce paramètre au carré.

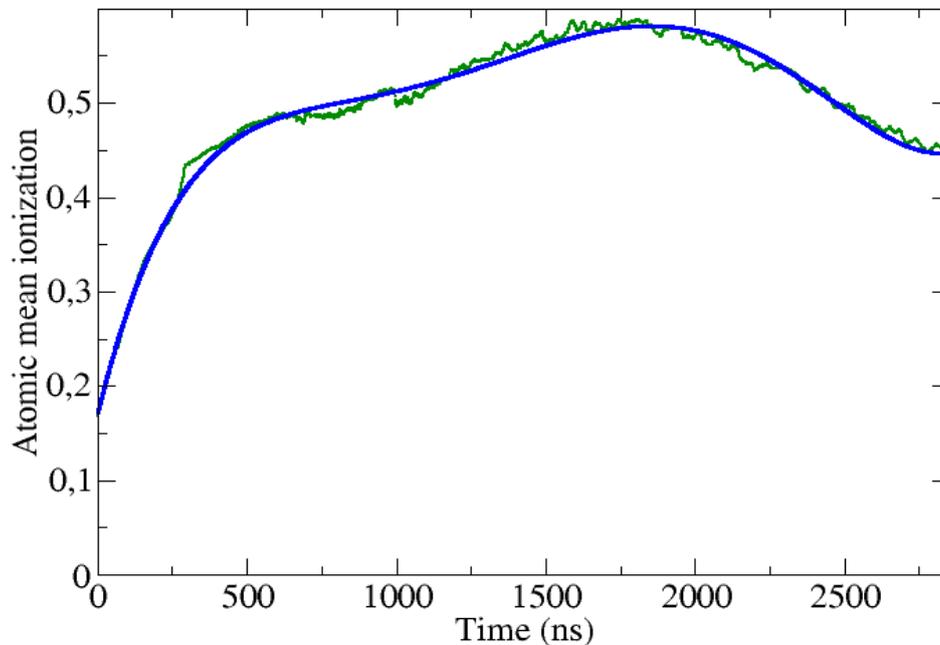


Figure 3.17 : Evolution du degré d'ionisation moyen au cours du temps pour un plasma d'aluminium correspondant à la figure 3.16. En vert on a représenté l'évolution donnée par le modèle, et en bleu son ajustement par une fonction polynomiale.

Toute variation à la baisse de n_e aura par conséquent bien plus d'impact sur le taux de recombinaison à trois corps que sur celui de l'ionisation collisionnelle, ce qui explique pourquoi le degré d'ionisation du plasma a tendance à grimper en dépit de la baisse en densité du milieu. On peut aussi noter que le rapport entre l'ionisation (S_n^α étant le taux en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ caractérisant le phénomène) et la recombinaison ($R_{3-bod} = n_e \cdot R_{3-bod,n}^{\alpha+1}$ en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) du milieu étant en outre réglé par la loi de Saha en vertu du principe de l'équilibre détaillé (voir section 6 c) de ce chapitre), il existe un facteur $1/n_e$ liant les taux temporels des deux phénomènes de manière que :

$$R_{3-bod} \propto \frac{S_n^\alpha}{n_e} \quad \mathbf{42)}$$

Cette relation expliquant la part de l'ionisation de plus en plus importante au cours du temps, jusqu'à ce que la quasi-stationnarité en densité ne fasse jouer un rôle plus important à la température du milieu, laquelle par sa baisse conduit à la baisse du degré d'ionisation du panache.

Pour ces conditions expérimentales, on peut donc diviser l'évolution du plasma en trois portions bien distinctes :

- I) Entre 0 et 1,5 μs , le plasma est un milieu caractérisé par une ionisation spontanée et causée par la détente rapide de la densité du milieu.
- II) Entre 1,5 et 2,1 μs , le plasma possède un degré d'ionisation constant.
- III) Passé 2,1 μs , le milieu se recombine finalement pour retourner à un état de gaz non ionisé.

Cette information révélée par l'étude n'est pas anodine, car si l'on se réfère aux études théoriques dévolues au sujet de l'ETL dans le cas de plasmas transitoires ([61], [95]), on peut apprendre que les situations pour lesquelles les caractères ionisant ou recombinant du plasma sont nettement marqués peuvent se traduire par une modification substantielle des critères requis pour l'établissement d'un ETL (y compris partiel). Même s'il faut garder cette possibilité à l'esprit, cette condition impose généralement de posséder des temps caractéristiques d'ionisation inférieurs aux grandeurs temporelles associées à la variation des paramètres du plasma.

En revanche une condition spécifique à la technique CF-LIBS peut faire l'objet d'une observation supplémentaire au vu de la Figure 3.17. La technique de LIBS sans étalonnage, comme toute technique de spectrochimie repose sur l'hypothèse d'un plasma dont la composition chimique ne varie pas tout au long de la fenêtre d'observation de son émission. La Figure 3.17 vient à ce titre nous rappeler que cela n'est pas le cas à tous les instants de l'évolution du plasma, le rapport d'abondance entre les espèces neutres et les espèces atomiques variant rapidement au cours du temps, à l'exception de l'intervalle de temps compris entre 1,5 et 2,1 μs dans le cas des paramètres expérimentaux ici exploités. La qualité de l'analyse recommanderait donc intuitivement dans ce cas de collecter la radiation émise par le panache ablaté dans cet intervalle de temps.

En outre, un autre inconvénient de l'utilisation de temps d'accumulation longs par rapport à l'évolution physique du milieu peut être constaté si l'on se concentre sur les résultats de spectres donnés par des simulations intégrées en temps.

Si, lors de la génération d'un spectre, on se représente le rapport entre deux raies (par exemple les raies bien connues du doublet d'aluminium à 394,4 nm et 396,1 nm), tel qu'il pourrait apparaître lors de l'utilisation d'une détection intégrée en temps, il est possible de le comparer au même rapport tiré d'un spectre « instantané » (par opposition au spectre « intégré » en temps) simulé à un instant compris dans l'intervalle de prise de vue.

Nous avons simulé pour exemple un temps d'intégration de 2 μs (entre 1 et 3 μs) de l'émission du plasma. Cette configuration étant tout à fait caractéristique des recommandations formulées à l'origine par Ciucci et al. dans le cadre de l'algorithme CF-LIBS, il nous appartient d'utiliser le modèle afin de tester la pertinence de cette approche. En simulant à chaque pas de temps distant de 100 ps le spectre du plasma, puis en sommant ces émissivités, on finit par générer un spectre dit « intégré » en temps, qui peut alors être examiné de manière à évaluer l'erreur commise sur le rapport de raie moyen (de 1,9464) tel qu'il est fixé par l'évolution de la physique du plasma.

L'étude avec les raies du doublet de l'aluminium neutre à 394,4 nm et 396,15 nm aboutit aux rapports de raies inscrits dans le tableau 2.3 ci-dessous.

Tableau 3-2 : Comparaison d'un rapport de raies issu d'une mesure intégrée en temps avec les mêmes quantités instantanées prévues par le modèle.

| Rapport de raies 396/394 nm | Type de prise de vue |
|--------------------------------|-------------------------------|
| 1,9623 | Intégrée entre 1 et 3 μ s |
| 1,945 | Instantanée à 1 μ s |
| 2,2347 | Instantanée à 2 μ s |
| 2,3559 | Instantanée à 3 μ s |

On constate bien l'évolution à la hausse du rapport de raies au cours du temps, passant de 1,94 à 1 μ s à plus de 2,35 aux instants proches de 3 μ s. Malgré cette apparente monotonie, on constate qu'une simulation intégrée sur ces deux microsecondes génère un spectre dont le rapport de raies reste très proche de ceux observés aux alentours de 1 μ s. Tout se passe donc comme si une mesure intégrée en temps de la radiation s'échappant du milieu ne retenait en grande majorité que les caractéristiques du rayonnement associé aux premiers instants de la prise de vue.

Ce fait peut fort bien se comprendre dès lors que l'on note la dynamique de n_e qui voit sa valeur divisée par 10 dans l'intervalle ici précisément examiné. Si l'on considère (nous y reviendrons plus loin) l'ETL comme une bonne approximation pour jauger l'émissivité du plasma, on en déduit que les conditions d'excitation des niveaux résonnants d'Al I impliqués dans ces transitions sont naturellement beaucoup plus faibles à 3 μ s qu'à 1 μ s et donc que l'émittance du panache dans la gamme 394-397 nm diminue de plusieurs ordres de grandeur au cours du temps. Ce fait est largement confirmé par le modèle qui exprime par exemple la valeur de la raie à 396,15 nm comme égale à environ 5×10^{26} eV.s⁻¹.cm⁻³ lors du déclenchement du capteur de mesure, mais seulement égale à 6×10^{24} eV.s⁻¹.cm⁻³ lors du cache de ce dernier. Dans ce cas précis, ce désaccord n'est pas anodin car le ratio mesuré des intensités de raies intégrées en temps diffère jusqu'à une hauteur de 20 % du ratio réel du plasma.

On notera donc que même pour les plasmas proches de l'ETL, il convient de faire extrêmement attention au régime de variation de la densité électronique au cours du temps. Ce constat renforce l'impérieuse nécessité de définir une échelle caractéristique de variation temporelle des grandeurs associées au milieu émissif. Nous examinerons plus en détail cette problématique lors du chapitre 4 de ce manuscrit.

k) Aspects métrologiques de l'équilibre thermodynamique local

L'ETL n'est pas une fin en soi mais constitue une étape indispensable à la réalisation d'un « Boltzmann-Plot » correct, encore faut-il pour cela disposer de paramètres atomiques suffisamment précis pour permettre une détermination juste de la température du milieu. C'est pour cela qu'outre ces aspects stationnaires et instationnaires, nous avons également développé des routines de codes permettant d'extraire des graphiques de Boltzmann dans les cas où le plasma est supposé très proche de l'ETL. En faisant ainsi, notre but était d'évaluer quelle pourrait être l'importance du décalage en température qui pourrait exister entre la température électronique entrée comme paramètre dans le modèle, et celle dérivée par le biais d'une évaluation graphique.

Les plasmas les plus proches de l'ETL étant ceux exhibant une densité électronique très importante, nous nous sommes alors attelés à réaliser une simulation de plasmas ayant comme caractéristiques de posséder une température comprise entre 0,4 et 2 eV et une densité fixée de 10^{18} cm^{-3} . On montre dans la Figure 3.18 un exemple de graphique de Boltzmann typique de la LIBS réalisé par le biais de la simulation.

Il est très important de noter que ce graphe de Boltzmann s'est vu généré avec l'aide des coefficients de désexcitation radiative indiqués par le modèle : la question de la comparaison de ces résultats avec le même graphe de Boltzmann généré pour des transitions issues du NIST n'est pas pour l'heure abordée, mais viendra dans le droit fil de la discussion.

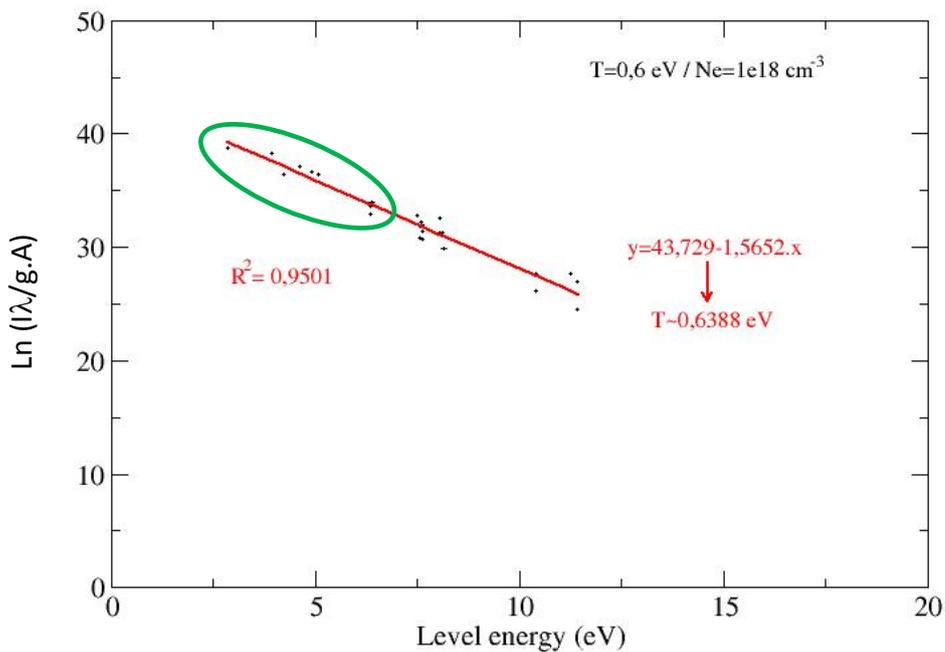


Figure 3.18 : Graphe de Boltzmann simulé en sortie du modèle pour 27 niveaux d'aluminium neutre. L'ellipse verte représente tous les niveaux simplement excités (cf. texte) pris en compte dans Al I.

Deux groupes de niveaux peuvent être constitués dans la figure précédente : ceux situés grosso modo en dessous d'une énergie de 6 eV (potentiel d'ionisation d'Al I) et ceux situés au dessus de cette limite, qui sont également des niveaux appartenant à Al I mais sont doublement excités et donc situés potentiellement au-delà de la limite d'ionisation de la série de Rydberg simplement excitée de l'atome [79]. Ces niveaux pouvant être également impliqués dans des transitions dipolaires électriques, nous avons donc jugé bon de les inclure dans cette étude. On constate un léger désaccord pour l'heure entre T_e et T_{exc} telle qu'elle est déterminée.

De façon similaire aux études qui ont été décryptées précédemment, nous nous sommes tout d'abord intéressés à la variation en température de cet écart relatif (ou RSD) de la T_{exc} , celui-ci étant défini par la formule

$$RSD = \frac{|T_{exc} - T_e|}{T_e} \times 100 \quad (42)$$

Nous avons donc généré des graphiques de Boltzmann pour chaque température à la densité fixée de 10^{18} cm^{-3} en notant la pente de la droite de régression ajustant au mieux le groupe de points répartis dans le plan $(E, \ln(I.\lambda/gA))$. Son changement sous l'influence de la température est représenté en 3.19.

On peut voir que l'écart observé est généralement raisonnable tout au long de la gamme, de l'ordre de 6 %, ce qui reste l'ordre de grandeur d'indétermination de la température du milieu [38]. Cependant, ce graphique de Boltzmann reste bâti sur un grand nombre de valeurs générées de façon auto-consistante par l'intermédiaire du modèle et prends en compte des transitions qu'il est dans la pratique très difficile de détecter (comme par exemple la transition mise en jeu dans l'Al I à 329,28 nm, très souvent indistincte de celle émergeant à 329,27, mais qui possède pourtant théoriquement un coefficient d'Einstein A_{ki} permettant de l'inclure dans un graphe de Boltzmann [37] !). Les coefficients d'Einstein pour l'émission spontanée dont par ailleurs des valeurs parfois connues avec une grande imprécision et dont l'importance de la connaissance précise a déjà fait l'objet de maints commentaires dans la littérature en LIBS ([38], [96]).

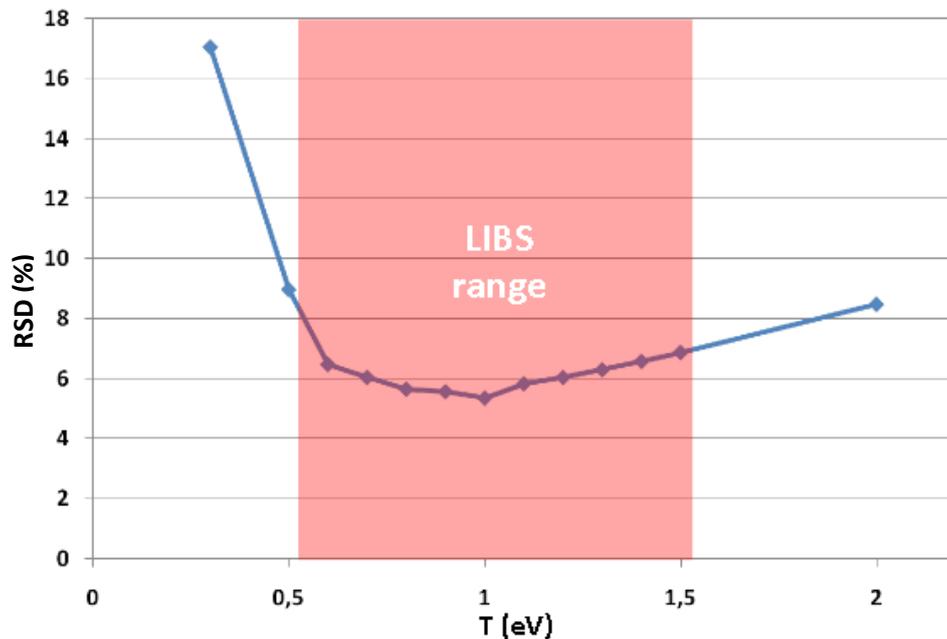


Figure 3.19 : Evolution en fonction de la température électronique de l'écart relatif à T_e de la température d'excitation trouvée par diagramme de Boltzmann.

C'est dans cette optique que nous avons décidé de simuler un diagramme de Boltzmann en émissivité avec les paramètres référencés dans les bases de données utilisées de façon standard en spectroscopie de plasmas [37]. Ces comparaisons ont porté sur un ensemble de 7 niveaux d'intérêt spectroscopique appartenant à la série mono excitée d'états de l'aluminium neutre. En simulant l'émissivité d'une raie par

$$\varepsilon_{ij} = N_j \cdot \Delta E_{ij} \cdot A_{ji} \quad (43)$$

Où N_j est la population électronique du niveau supérieur (noté j et indiqué par le modèle) de la transition (cm^{-3}), ΔE_{ij} étant la différence d'énergie mise en jeu dans la transition (eV, prise dans

[37]), et A_{ji} le coefficient d'Einstein pour la désexcitation spontanée de j vers i (en s^{-1} , également tiré de [37]), on obtient de nouvelles valeurs en émissivité dont on peut tirer une droite de régression dans un nouveau graphe de Boltzmann.

La comparaison entre la température d'excitation alors extraite de cette analyse et T_e peut être renouvelée de façon idoine à précédemment et est indiquée dans le graphique 3.20. On a d'abord simulé la corrélation existant entre la régression obtenue seulement pour ces 7 niveaux impliqués dans l'émergence de transitions dipolaires électriques d'une part, puis le même type de graphique de Boltzmann mais incluant les paramètres atomiques tirés de la database du NIST [37]

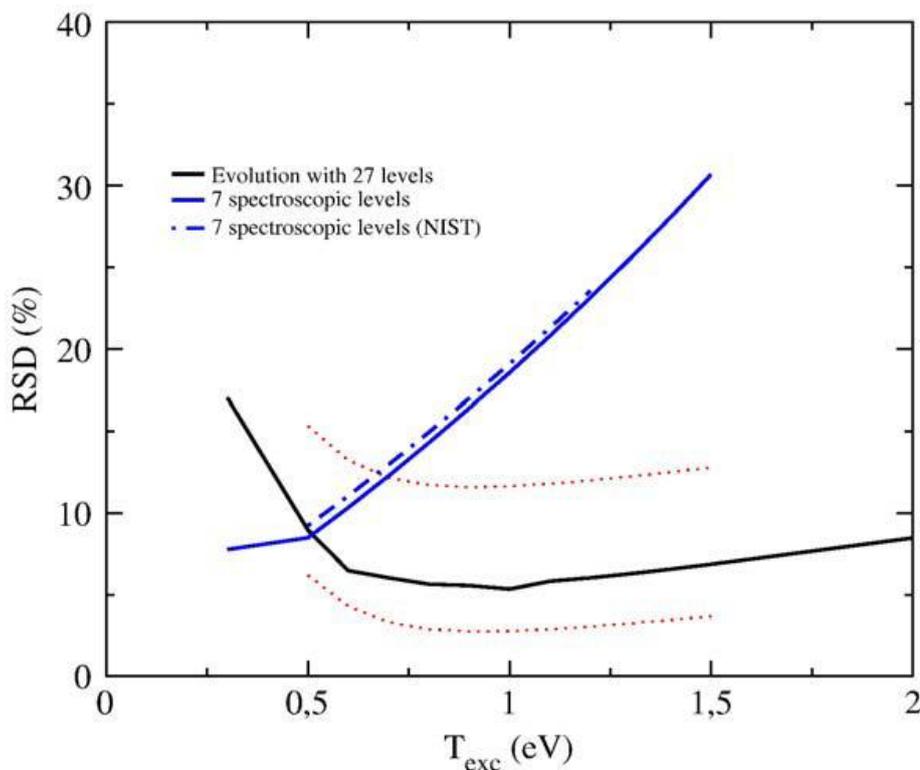


Figure 3.20 : Ecart relatif existant entre T_{exc} et T_e en fonction de T_e dans le cas d'un diagramme de Boltzmann complet (noir + pointillés rouges), ou uniquement basé sur 7 niveaux d'intérêt spectroscopique (bleu sans correction, ou bleu pointillé avec inclusion de données de [37])

La différence existant entre les situations caractérisées par un usage d'un nombre d'états important de 27 niveaux (en trait noir, reproduction de la Figure 3.21 assortie de son incertitude (en pointillés rouges) provenant des incertitudes relatives aux valeurs en énergie des niveaux utilisés par le modèle) et celle émanant de l'utilisation de seulement 7 niveaux doit être brièvement commentée afin de comprendre pourquoi celle-ci est dépendante de la température et de pouvoir expliquer la nature des écarts existant entre ces deux arrangements.

La dépendance en température des courbes présentées dans cette section peut être expliquée de prime abord par l'effet de variation en température des rapports de raie (et ce, rappelons le même si l'ETL est une bonne approximation) mais également en vertu du fait que l'écart à la situation d'ETL parfait décrite en section 5-d) de ce mémoire est également fortement dépendante des conditions

imposées localement par le paramètre température comme viennent le remémorer les critères (34)-(35) sur les niveaux d'Al I et Al II que nous avons établi précédemment.

C'est la dispersion du nuage de points constituant le graphique 3.18 qui explique l'écart relatif de plus en plus élevé produit par la régression linéaire sur ce groupement. L'origine profonde de cette dispersion est bien connue en LIBS et procède très majoritairement de deux types d'approximations que nous allons nous charger de décrire :

- Les coefficients d'Einstein A_{ki} listés dans les bases de données sont souvent connus avec une imprécision importante (jusqu'à 50 % et plus [35], [97]) qui ne permet pas d'aligner strictement tous les points sur une ligne, mais dont l'écart reste suffisant pour permettre de déduire la valeur de $T_{exc.}$ sur un grand nombre de transitions. Les résidus causés par cette imprécision augmentant à mesure que le nombre de points impliqués dans le tracé diminue expliquent une grande partie de l'origine de ces déviations.
- Il existe parfois des transitions visibles dans les spectres LIBS des transitions pour lesquelles l'émissivité de la raie est en réalité figurée par la somme des contributions de la raie, mais également d'autres raies intenses impossibles à séparer. Dans le cas qui nous préoccupe ici, on peut citer notamment l'exemple de la raie à 329,27 nm d'Al I qui est dans la pratique « mélangée » avec une raie plus faible à 329,28 nm [37]. Il est facile de se rendre compte que le traitement en un seul point d'une émissivité correspondant en réalité à deux transitions (i.e deux points) introduit un biais néfaste à la précision du graphique.

L'enseignement à tirer de cette étude est qu'un choix minutieux dans les raies atomiques (et/ou ioniques) utilisées s'impose en préalable à toute réalisation d'un diagnostic tel que le graphe de Saha-Boltzmann. En particulier, les doublets difficilement dissociables spectralement devraient être évités le plus possible de manière à ne pas impacter la précision de la mesure, même si un effort considérable semble tout de même devoir être effectué dans l'évaluation critique des données atomiques actuellement disponibles dans les bases de données ([37], [64]), comme le montre les écarts toujours très importants qui ne manquent pas d'apparaître lors de l'utilisation de données pourtant référencées à l'heure actuelle.

l) Prélude au chapitre 4 : Validation d'une expérience de Diffusion-Thomson

Si l'on résume succinctement tous les enseignements apportés par les études dirigées à l'aide du modèle collisionnel-radiatif, on peut dégager plusieurs axes forts, dont certains ont été déjà mentionnés dans les chapitres précédents, et sur une partie desquels nous entendons poursuivre notre réflexion dans le chapitre 4 de ce mémoire.

Tout d'abord, au-delà de la modification de la prédiction des densités critiques nécessaires à l'ETL, on note avant tout qu'un plasma LIBS standard composé d'un élément comme l'aluminium voit sa physique moins influencée par la température que par la densité électronique. Cependant, les lois d'échelles en T^α (où $\alpha \approx 5/2$) dérivées dans les critères d'ETL rendant d'autant plus sensible la question d'une prédiction efficace de la température, il nous apparaît indispensable de devoir tester la performance d'un outil tel que le graphe de Boltzmann dans la réponse que nous pouvons

apporter sur un cas pratique à la question interrogeant la corrélation entre la température d'excitation d'un plasma et sa température électronique.

Nos études ont également mis en avant l'aspect déterminant exercé sur la justesse de l'outil de graphique de Boltzmann. Que cela soit l'aspect d'intégration temporelle du rayonnement, préjudiciable à l'analyse dès lors que l'évolution temporelle des paramètres du plasma devient comparable au temps d'exposition, ou bien les approximations ou omissions réalisées dans le tracé de graphes de Boltzmann, tous ces facteurs ont montré qu'ils pouvaient significativement détériorer le diagnostic de la température du milieu jusqu'à atteindre des déviations de l'ordre de 20 à 40 % dans les cas extrêmes, quand bien même le plasma serait proche de l'équilibre.

L'intérêt d'une expérience de validation résonne pour ces raisons comme une approche pertinente afin de réaliser l'examen des remarques évoquées ci-devant. Notre instrumentation LIBS à Bordeaux (décrite au chapitre 1) ne nous permettant pas d'engager pleinement cette discussion, nous nous sommes alors tournés dans un contexte collaboratif avec l'équipe de Stéphane PELLERIN du laboratoire GREMI (Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, présent à Orléans et Bourges), et celle de Krzysztof DZIERZEGA de l'Université Jagellonne de Cracovie afin de mettre en oeuvre une expérience de validation de Diffusion Thomson permettant de comparer directement la valeur de la température électronique du milieu et celle retrouvée par graphe de Boltzmann à différents instants.

Sans déflorer outre mesure le contenu du chapitre 4, il est notable de savoir que la diffusion Thomson est une technique de diagnostic plasma active permettant de remonter à la densité et température électronique du panache de façon simple et simultanée. Cette caractéristique en a fait de longue date une expérience modèle pour la validation de codes collisionnel-radiatif, lesquels peuvent nous apprendre à leur tour des choses pertinentes pour ce cadre de thèse en se basant sur les résultats fournis par ce type d'expérience [98].

Dans le cas très bien connu d'un panache d'argon généré dans un gaz quasi statique, les résultats de Diffusion Thomson indiquent en particulier que la température de plasma décroît depuis une température de 160 000 K (presque 14 eV !) et environ $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ de densité électronique 200 ns après le passage de l'impulsion laser créant le plasma, jusqu'à atteindre encore 12 000 K (1 eV) et $4,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 10 μs après le passage du pulse laser.

Nous présentons ici en Figures 3.21 et 3.22 un exemple de calcul effectué par le modèle collisionnel-radiatif AVERROES développé par Olivier PEYRUSSE au laboratoire CELIA [99], comparant le degré d'ionisation moyen du plasma, suivant que l'on considère le plasma suivant un formalisme CR (carrés rouges), ou suivant le même formalisme mais avec l'inclusion du phénomène d'auto-ionisation (losanges bleus), et enfin si l'on considère le plasma parfaitement à l'ETL (triangles verts).

Ces courbes ne nous permettant pas dans l'état actuel d'avancée de nos travaux d'accéder aux populations absolues des niveaux excités, nous prendrons garde à ne pas tirer de conclusion générale quant à l'imposition de l'ETL telle qu'elle semble pouvoir être interprétée à ce jour. Le lecteur doit donc être au courant de l'aspect encore partiel de ces travaux appelant à une discussion.

Néanmoins, si l'on se fie aux comparaisons que nous pouvons faire entre ces séries de valeurs, il apparaît qu'il existe un effet hors ETL significatif dans les fractions d'ionisation jusqu'à environ 1 μs ,

instant au-delà duquel l'écart relatif entre les ionisations moyennes du plasma passe en dessous d'un seuil de 5 %, sauf à 3 μ s, instant pour lequel le désaccord dépasse de nouveau cette limite.

On note cependant qu'au-delà d'instant tournant autour de 5 μ s, l'accord entre les ionisations devient encore meilleur pour devenir inférieur au pourcent. Il serait donc particulièrement intéressant de pouvoir évaluer les outils caractéristiques de la méthode CF-LIBS comme le graphe de Boltzmann par rapport à la température électronique du plasma donnée par la diffusion Thomson.

Nous tenterons d'établir cette comparaison dans le chapitre 4 de ce manuscrit. Finissons pour l'heure ce chapitre, en notant les températures particulièrement élevées du plasma, y compris à des délais longs, qui semblent en désaccord avec un grand nombre de mesures effectués par émission optique (i.e avec des outils comme le graphe de Boltzmann) [100]. Cette tendance doit être notée, et trouvera ce qui nous semble être un début d'explication dans le prochain chapitre.

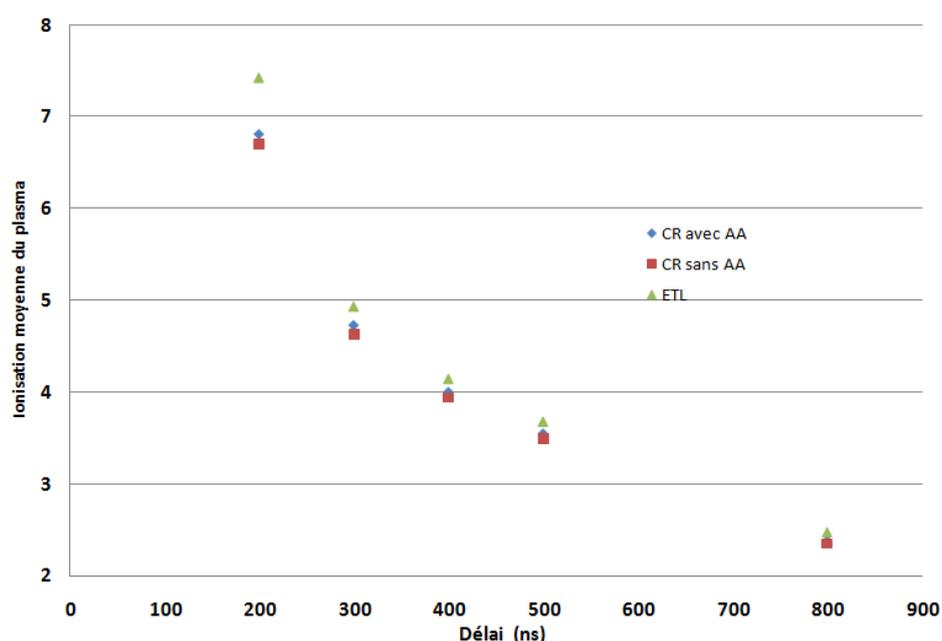


Figure 3.21 : Exemple de calcul d'évolution du degré d'ionisation moyen du plasma en fonction du temps, suivant une prédiction CR avec auto-ionisation, sans auto-ionisation, et à l'ETL.

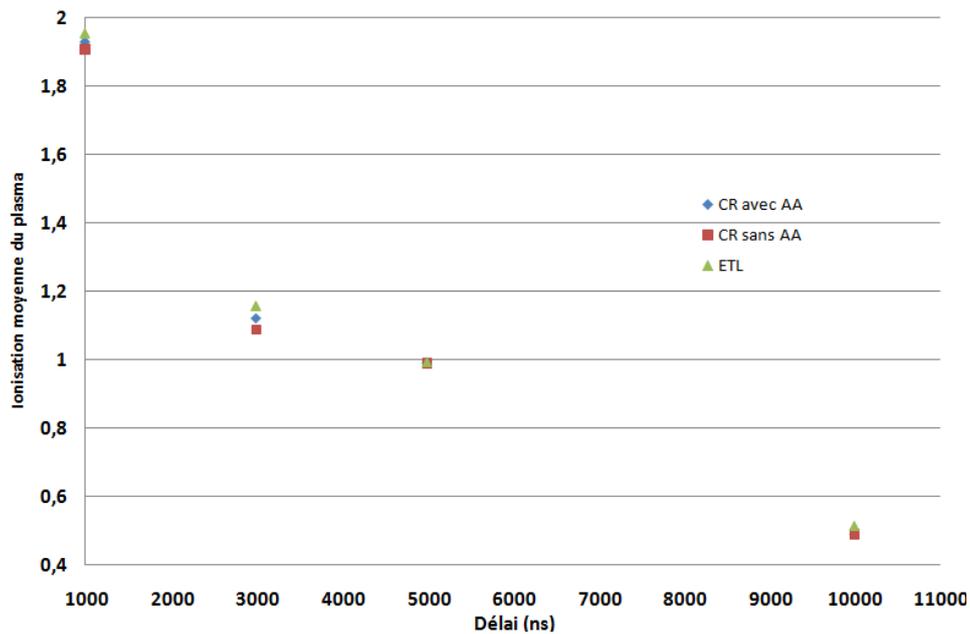


Figure 3.22 : Même graphique que présenté en Figure 3.22, mais à des délais supérieurs à 1 μ s.

IV) Conclusions de ce chapitre

Les enseignements que nous pouvons tirer de ce chapitre sont de plusieurs ordres. En premier lieu, nous avons pu percevoir toute l'utilité que comportait le recours aux modèles collisionnels-radiatifs dans toute leur généralité.

La grande généralité de la physique implémentée dans ce type de modèles fait que ces derniers peuvent en effet être mis en œuvre dans de nombreux contextes scientifiques (aussi bien dans des cas instationnaires que stationnaires, en 0, 1, 2 ou 3 dimensions) afin de répondre à des questionnements scientifiques variés. Dans ce chapitre nous avons par exemple mis en évidence à l'aide de ces outils théoriques, et dans le cas de plasmas LIBS d'Aluminium, l'insuffisant réalisme du critère de Mac Whirter dans la description de la physique radiative de plasmas froids comportant des atomes (ou ions) de structures non hydrogénoïdes. Ce constat semble donc remettre au moins partiellement en cause à priori l'utilisation d'un tel critère dans une procédure de LIBS sans étalonnage comme la CF-LIBS.

En parallèle à cette tâche, nous également exploité le fait que les modèles collisionnels-radiatifs peuvent servir sous certaines conditions de modèles ETL pour démontrer le rôle crucial joué par la longueur de la porte temporelle d'intégration du signal dans les résultats obtenus dans les procédures CF-LIBS. Cet effet, qui peut faire varier jusqu'à 20 % le relevé de la température d'excitation du plasma, est dû à la variation temporelle simultanée de la densité et de la température électronique durant l'enregistrement du spectre du milieu. Il semble dès lors impératif d'utiliser des portes d'intégration courtes afin d'optimiser le plus possible la justesse de la détermination de la température d'excitation du milieu.

Nous avons vu enfin en tout dernier lieu que les modèles collisionnels-radiatifs peuvent servir de compléments théoriques extrêmement fructueux aux diagnostics expérimentaux usuellement réalisés sur les plasmas. Nous avons pu commencer à constater dès lors que l'objectif scientifique affiché tant d'un point de vue numérique que pratique est d'établir de façon univoque le domaine en

température et densité électronique à l'intérieur duquel les plasmas LIBS peuvent être considérés de manière satisfaisante comme à l'ETL.

Une façon intéressante d'étendre les discussions menées dans ce chapitre pourrait être de rappeler au lecteur de ce manuscrit, toute l'importance jouée par la structure atomique (et tout particulièrement les écarts énergétiques existant entre les premiers niveaux excités et le niveau fondamental) dans la valeur de la densité électronique critique nécessaire pour établir une situation d'ETL. A ce titre il pourrait être intéressant dans le futur d'envisager la réalisation de travaux similaires à ceux conduits sur l'aluminium à l'occasion de ce chapitre, dans les cas plus exigeants des éléments impliqués dans la formation de composés organiques (C, N et O principalement). Ces derniers étant particulièrement abondants dans la nature, et possédant en outre des diagrammes énergétiques impliquant des écarts très importants entre le niveau fondamental et les premiers niveaux excités, la définition d'un domaine de validité cohérent d'applicabilité de méthodes sans étalonnage tirerait un grand avantage de la réalisation d'une telle tâche.

Bibliographie du chapitre 3

- [1] D. BÄUERLE, R. DENK, J. D. PEDARNIG, K. PIGLMAYER, J. HEITZ, and G. SCHREMS. *Perspectives of laser processing and chemistry*. Appl. Phys. A, 77, 203–207, 2003.
- [2] Demetrios ANGLOS. *Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology*. Appl. Spectrosc., 55, 186A–205A, 2001.
- [3] Yann MAIRESSE, J. HIGUET, N. DUDOVICH, D. SHAFIR, B. FABRE, Eric MEVEL, Eric CONSTANT, S. PATCHKOVSKII, Z. WALTERS, M. Yu. IVANOV, and O. SMIRNOVA. *High Harmonic Spectroscopy of Multichannel Dynamics in Strong-Field Ionization*. Phys. Rev. Lett., 104, 213601, 2010.
- [4] Anna LEVY, Fabien DORCHIES, Marion HARMAND, C. FOURMENT, S HULIN, Olivier PEYRUSSE, J. J. SANTOS, P. ANTICI, P. AUDEBERT, Jérôme FUCHS, L. LANCIA, A. MANCIC, M. NAKATSUTSUMI, S. MAZEVET, V. RECOULES, P. RENAUDIN and S. FOURMAUX. *X-ray absorption for the study of warm dense matter*. Plasmas Phys. Control. Fus., 51, 12, 124021, 2009.
- [5] Mikael MOTELICA-HEINO. *Développement du couplage ablation laser spectrométrie de masse à source d'ionisation plasma (LA-ICP-MS) pour l'analyse élémentaire du solide. Application à la caractérisation des métaux traces dans l'environnement*. Thèse de doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1999.
- [6] Candice MEZEL, L.udovic HALLO, Antoine BOURGEADE, David HEBERT, Vladimir T. TIKHONCHUK, Benoit CHIMIER, Boniface NKONGA, Guy SCHURTZ, and Grégoire TRAVAILLE. *Formation of nanocavities in dielectrics: A self-consistent modeling*. Phys. Plasmas, 15, 093504, 2008.
- [7] D. VON DER LINDE, K. SOKOLOWSKI-TINTEN, and J. BIALKOWSKI. *Lasersolid interaction in the femtosecond time regime*. Appl. Surf. Sci., 109–110, 1–10, 1997.
- [8] L. V. ZHIGILEI. *Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation*. Appl. Phys. A, 76, 339–350, 2003.
- [9] Jong H. YOO, Oleg V. BORISOV, Xianglei MAO, and Richard E. RUSSO. *Existence of phase explosion during laser ablation and its effects on inductively coupled plasma-mass spectroscopy*. Anal. Chem., 73, 2288–2293, 2001.
- [10] H. DÖMER and O. BOSTANJOGLO. *Relaxing melt and plasma bubbles in laser-pulsed metals*, J. Appl. Phys., 94, 10, 2003
- [11] V. MARGETIC, A. PAKULEV, A. STOCKHAUS, M. BOLSHOV, Kay NIEMAX, and R. HERGENRÖDER. *A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples*. Spectrochim. Acta Part B, 55, 1771–1785, 2000.

[12] Richard E. RUSSO, Xianglei MAO, Jhanis J. GONZALEZ, and Samuel S. MAO. *Femtosecond laser ablation ICP-MS*. J. Anal. At. Spectrom., 17, 1072–1075, 2002.

[13] J. KOCH, A. VON BOHLEN, R. HERGENRÖDER, and Kay NIEMAX. *Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass*. J. Anal. At. Spectrom., 19, 267–272, 2004.

[14] Jean-Baptiste SIRVEN, Bruno BOUSQUET, Lionel CANIONI, and Laurent SARGER. *Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 1033–1039, 2004.

[15] G. COLONNA, L. D. PIETANZA and Mario CAPITELLI. *On the Coupling of Collisional Radiative Models and Boltzmann Equation for Atomic Transient Hydrogen Plasmas*. Proceedings of the 22nd international symposium on rarefied gas dynamics, 2001.

[16] Joseph D. HUBA. *NRL Plasma Formulary*. Naval Research Laboratory. Téléchargeable ou à commander à l'adresse <http://wwwppd.nrl.navy.mil/nrlformulary/>.

[17] Ian H. HUTCHINSON. *Principles of plasma diagnostics*. Cambridge University Press, 2nd edition, 2002.

[18] Gabriele CRISTOFORETTI, Alessandro DE GIACOMO, M. DELL'AGLIO, Stefano LEGNAIOLI, Elisabetta TOGNONI, Vincenzo PALLESCHI and Nicolo OMENETTO. *Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 1, 86-95, 2010.

[19] Hans Rudolf GRIEM. *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge Monographs on Plasma Physics, Cambridge University Press, 2005.

[20] Nikola KONJEVIC. *Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines : present status and applications*. Phys. Rep., 316, 339-401, 1999.

[21] Andrey A. VOEVODIN, J. G. JONES, J. S. ZABINSKI and L. Hultman. *Plasma characterization during laser ablation of graphite in nitrogen for the growth of fullerene-like CN_x films*. J. Appl. Phys., 92, 2, 2002.

[22] Jaione BENGOCHEA, Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA. *Asymmetric Stark broadening of the Fe I 538.34 nm emission line in a laser induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 60, 7-8, 897-904, 2005.

[23] A. SOLA, M. D. CALZADA and A. GAMERO. *On the use of the line-to-continuum intensity ratio for determining the electron temperature in a high-pressure argon surface-microwave discharge*. J. Phys D : Appl. Phys., 28, 1099, 1995.

[24] Monika KUBKOWSKA, P. GASIOR, M. ROSINSKI, J. WOLOWSKI, M.J. SADOWSKI, K. MALINOWSKI, and E. SKLADNIK-SADOWSKA. *Characterisation of laser produced tungsten plasma using optical spectroscopy method*. Eur. Phys. J. D., 54, 2, 2009.

- [25] Nikola KONJEVIC, Milan S. DIMITRIJEVIC and W. L. WIESE. *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral Atoms (A Critical Review of Selected Data for the Period 1976 to 1982)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 619-647, 1984.
- [26] Nikola KONJEVIC, Milan S. DIMITRIJEVIC and W. L. WIESE. *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Positive Ions (A Critical Review and Tabulation of Selected Data for the Period 1976 to 1982)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 649-687, 1984.
- [27] Nikola KONJEVIC and W. L. WIESE. *Experimental Stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 19, 1307-1385, 1990.
- [28] Nikola KONJEVIC, A. LESAGE, J. R. FUHR, and W. L. WIESE. *Experimental stark widths and shifts for spectral lines of neutral and ionized atoms (A critical review of selected data for the period 1989 through 2000)*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 33, 3, 819-927, 2002.
- [29] Z. MIJATOVIC, R. KOBILAROV, B. T. VUJICIC, D. NIKOLIC and Nikola KONJEVIC. *Simple method for deconvolution of a Gaussian and a plasma broadened spectral line profile $j_{A,R}(\chi)$* . J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf., 50, 3, 329-335, 1993.
- [30] Heh-Young MOON, Kathleen K. HERRERA, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, James D. WINEFORDNER. *On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 702-713, 2009.
- [31] Ewa PAWELEC. *Diagnostics of low temperature plasmas by optical means*. Présentation faite à l'occasion du congrès PLASMA Diagnostics 2010, Pont à Mousson, France.
- [32] D. BULAJIC, Michela CORSI, Gabriele CRISTOFORETTI, Stefano LEGNAIOLI, Vincenzo PALLESCI, Antonio SALVETTI, Elisabetta TOGNONI. *A procedure for correcting self-absorption in calibration free laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 57, 339-353, 2002.
- [33] Jose Antonio AGUILERA, Carlos ARAGÓN. *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 1861-1876, 2004.
- [34] David A. CREMERS and Leon J. RADZIEMSKI. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*. John Wiley & Sons, 2006.
- [35] A. CIUCCI, Michela CORSI, Vincenzo PALLESCI, S. RASTELLI, Antonio SALVETTI, and Elisabetta TOGNONI. *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Appl. Spectrosc., 53, 8, 1999.
- [36] Béatrice SALLE, Jean-Luc LACOUR, Evelyne VORS, Pascal FICHET, Sylvestre MAURICE, David A. CREMERS and Roger C. WIENS. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 9, 1413-1422, 2004.
- [37] Yuri RALCHENKO, A.E. KRAMIDA, and J. READER. NIST Standard Reference Database 78 : Atomic Spectra Database. Accessible à l'adresse : <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>.

- [38] Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA. *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods*. Spectrochim. Acta Part B, 63, 893-916, 2008.
- [39] S. YALCIN, D. R. CROSLY, G. P. SMITH and Gregory W. FARIS. *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Appl. Phys. B, 68, 121-130, 1999.
- [40] C. COLÓN, G. HATEM, E. VERDUGO, P. RUIZ, and J. CAMPOS. *Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminium*. J. Appl. Phys., 73, 4752-4758, 1993.
- [41] Igor B. GORNUSHKIN, L. A. KING, Benjamin W. SMITH, Nicolo OMENETTO, and James D. WINEFORDNER. *Line broadening mechanisms in the low pressure laser-induced plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 54, 1207-1217, 1999.
- [42] Elisabetta TOGNONI, Gabriele CRISTOFORETTI, Stefano LEGNAOILI, Vincenzo PALLESCHI, Antonio SALVETTI, M. MUELLER, Ulrich PANNE, Igor GORNUSHKIN. *A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*. Spectrochim. Acta Part B, 62, 1287-1302, 2007.
- [43] Sylvie SAHAL-BRECHOT and Milan S. DIMITRIJEVIC. Database for "Stark" broadening of isolated lines of atoms and ions in the impact approximation : STARK-B. Accessible à l'adresse : <http://stark-b.obspm.fr/>.
- [44] A. M. EL SHERBINI, H. HEGAZY, Th. M. EL SHERBINI. *Measurement of the electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air*. Spectrochim. Acta Part B, 61, 532-539, 2006.
- [45] Elena TATAROVA, E. FELIZARDO, F. M. DIAS, M. LINO DE SILVA, C. M. FERREIRA, and B. GORDIETS. *Hot and super-hot hydrogen atoms in microwave plasma*. Appl. Phys. Lett. **95**, 181503, 2009.
- [46] Igor B. GORNUSHKIN and Ulrich PANNE. *Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 5, 345-359, 2010.
- [47] Vincent MOTTO-ROS. *Analyse quantitative de minéraux avec des réseaux de neurones : application à la cartographie quantitative de roches*. Présentation donnée à l'occasion des Journées LIBS 2010, Strasbourg, Juin 2010. Disponible à l'adresse : <http://www.libs-2010.com/>.
- [48] Jean-Baptiste SIRVEN, Bruno BOUSQUET, Lionel CANIONI, and Laurent SARGER. *Laser-induced breakdown spectroscopy of composite samples : Comparison of advanced chemometrics methods*. Anal. Chem., 78, 1462-1469, 2006.
- [49] Jörg HERMANN and Christophe DUTOUQUET. *Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation*. J. Appl. Phys., 91, 12, 2002.
- [50] L. D. PIETANZA, G. COLONNA, Alessandro DE GIACOMO and Mario CAPITELLI. *Kinetic processes for laser induced plasma diagnostic: A collisional-radiative model approach*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 616-626, 2010.

- [51] Dave RILEY, I. WEAVER, T. MORROW, M. J. LAMB, G. W. MARTIN, L. A. DOYLE, A. AL-KHATEEB and Ciaran L. S. LEWIS. *Spectral simulation of laser ablated magnesium plasmas*. Plasma Sources Sci. Technol., 9, 2000.
- [52] K. B. FOURNIER, J. BAUCHE and C. BAUCHE-ARNOULT. *Evidence for a temperature law in non-LTE hot plasmas*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 33, 21, 2000.
- [53] E. M. FOLEY and F. M. LEVINTON. *A collisional-radiative model including sublevel parameters (CRISP) for H-alpha radiation*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 39, 443-453, 2006.
- [54] R. D. V. R. WOLLEY and C. W. ALLEN. *The Coronal Emission Spectrum*. Mon. Not. R. Astron. Soc., 108, 292, 1948.
- [55] D. R. BATES, A. E. KINGSTON and R. W. P. MAC WHIRTER. *Recombination Between Electrons and Atomic Ions. I. Optically Thin Plasmas*. Proc. R. Soc. London Ser. A, 267, 297-312, 1962.
- [56] D. I. IRIARTE, J. A. POMARICO and H. O. DI ROCCO. *Non-LTE and optical depth effects to be considered in quantitative spectroscopy of cold and dense plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 53, 11, 1945-1957, 2003.
- [57] G. COLONNA, L. D. PIETANZA and Mario CAPITELLI. *Coupled solution of a time-dependent collisional-radiative model and Boltzmann equation for atomic hydrogen plasmas: possible implications with LIBS plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 56, 6, 587-598, 2001.
- [58] Henri VAN REGEMORTER. *Rate of collisional excitation in stellar atmospheres*. Astrophys. J., 132, 906 – 915, 1962.
- [59] R. MEWE. *Interpolation formulae for the electron impact excitation of ions in the H-, He-, Li-, and Ne- Sequences*. Astron & Astrophys, 20, 215-221, 1972.
- [60] M. H. R. RUDGE and M. J. SEATON. *Ionization of atomic hydrogen by electron impact*. Proc. R. Soc. London Ser. A, 283, 1393, 262-290, 1965.
- [61] Takashi FUJIMOTO and R.W.P. MACWHIRTER. *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*. Phys. Rev. A, 42, 6588-6601, 1990.
- [62] Olivier BARTHELEMY, Joëlle MARGOT, Stéphane LAVILLE, François VIDAL, Mohamed CHAKER, Boris Le DROGOFF, Tudor W. JOHNSTON, and Mohamad SABSABI. *Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma*. Appl. Spectrosc., 59, 4, 529-536, 2005.
- [63] Hans Werner DRAWIN. *Validity conditions for local thermodynamic equilibrium*. Z. Phys, 228, 2, 99-119, 1969.
- [64] Robert L. KURUCZ. Site personnel regroupant ses travaux sur la physique atomique d'éléments neutres et ionisés plongés dans des plasmas. Adresse : <http://kurucz.harvard.edu/atoms.html> et <http://kurucz.harvard.edu/> pour la page générale.

[65] Takashi FUJIMOTO and Takako KATO. *Emission-line intensity of helium-like ions from the solar corona - Excitation cross section and plasma state*. *Astrophys. J.*, 246, 994-1003, 1981.

[66] Takashi FUJIMOTO. *Validity Criteria for Local Thermodynamic Equilibrium and Coronal Equilibrium*. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 34, 216-224, 1973.

[67] A. DELSERIEYS, F. Y. KHATTAK, Ciaran L. S. LEWIS, and Dave RILEY. *Optical Thomson scatter from a laser-ablated magnesium plume*. *J. Appl. Phys.*, 106, 083304, 2009.

[68] S. D. LOCH, C. J. FONTES, J. COLGAN, M. S. PINDZOLA, C. P. BALLANCE, D. C. GRIFFIN, M. G. O'MULLANE, and H. P. SUMMERS. *Collisional-radiative study of lithium plasmas*. *Phys. Rev. E*, 69, 6, 066405, 2004.

[69] H. A. SCOTT and S. B. HANSEN. *Advances in NLTE modeling for integrated simulations*. *High Energy Dens. Phys.*, 6, 1, 39-47, 2010.

[70] Jean Baptiste SIRVEN. *DÉTECTION DE MÉTAUX LOURDS DANS LES SOLS PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION SUR PLASMA INDUIT PAR LASER (LIBS)*. Thèse de l'Université de Bordeaux I. Septembre 2006.

[71] Maxime RIBIERE. *Spectroscopies d'émission et d'absorption appliquées à l'analyse de plasmas produits par impulsion laser*. Thèse de la faculté des sciences de Rouen. Novembre 2008.

[72] Voir à ce titre le site internet du « 6th NLTE Code Comparison Workshop » tenu à Athènes en Décembre 2009 : <http://nlte.nist.gov/NLTE6/>.

[73] J. WHITE, Pdraig DUNNE and G. O'SULLIVAN. *Steady-state and time-dependent LPP modelling*. In *Lithography*. InTech Publications, in press.

[74] Mario CAPITELLI, Anna-Ritta CASAVOLA, G. COLONNA and Alessandro DE GIACOMO. *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*. *Spectrochim. Acta Part B*, 59, 3, 271-289.

[75] J. HUMLIČEK. *Optimized computation of the voigt and complex probability functions*. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf.*, 27, 4, 437-444, 1982.

[76] Milan S. DIMITRIJEVIC and Nikola KONJEVIC. *Simple formulae for estimating Stark widths and shifts of neutral atom lines*. *Astron. Astrophys.*, 163, 1-2, 297-300, 1986.

[77] Milan S. DIMITRIJEVIC and Nikola KONJEVIC. *Simple estimates for Stark broadening of ion lines in stellar plasmas*. *Astron. Astrophys.*, 172, 1-2, 345-349, 1987.

[78] Michel POIRIER and François DE GAUFIDRY DE DORTAN. *A comparison between detailed and configuration-averaged collisional-radiative codes applied to non-local thermal equilibrium plasma*. *J. Appl. Phys.*, 101, 063308, 2007.

[79] Robert Duane COWAN. *The theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, 1981, 731 p.

- [80] Ming Feng GU. *The flexible atomic code*. Can. J. Phys., 86, 675-689, 2008.
- [81] Charlotte FROESE-FISCHER, Tomas BRAGE, Per JÖNSSON. *Computational atomic structure: an MCHF approach*. IoP Publishing, 1997, 279 p.
- [82] Olivier PEYRUSSE. *Atomic configuration averages and non-local thermodynamical equilibrium plasma spectroscopy calculations*. J. Phys. B. : At. Mol. Opt. Phys., 32, 3, 683-700, 1999.
- [83] Wolfgang LOTZ. *An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section*. Zeit. Phys. A, 206, 2, 205-211, 1967.
- [84] V. A. BERNSTAM, Yuri V. RALCHENKO and Y. MARON. *Empirical formula for cross section of direct electron-impact ionization of ions*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 33, 5025-5032, 2000.
- [85] David R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. TF - Chemical Rubber Company, 87^e édition, 2008.
- [86] Jacques BAUCHE, Claire BAUCHE-ARNOULT and Olivier PEYRUSSE. *Role of dielectronic recombination and autoionizing states in the dynamic equilibrium of non-LTE plasmas*. High Energy Dens. Phys., 5, 1-2, 51-60, 2009.
- [87] Kuniaki MASAI. *Density dependence of line intensities and application to plasma diagnostics*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 51, 1-2, 211-220, 1994.
- [88] C. BOFFA, J. HERBERLEIN and E. PFENDER. *Criterion for establishing deviations from the local thermodynamic equilibrium in atmospheric pressure plasma jets*. Heat Mass Transfer, 4, 4, 213-221, 1971.
- [89] Y. J. YU, C. Z. DONG, J. G. LI, and B. FRICKE. *The excitation energies, ionization potentials, and oscillator strengths of neutral and ionized species of Uuq (Z = 114) and the homolog elements Ge, Sn, and Pb*. J. Chem. Phys., 128, 124316, 2008.
- [90] Jean E. SANSONETTI, W. C. MARTIN and S. L. YOUNG. *Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data*. National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg (MD), USA. Consultable sur la page web : [Accesible à l'adresse : http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm](http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm).
- [91] R. W. P. MC WHIRTER. Page 201 in *Plasma Diagnostic Techniques*. Edité par R. H. HUDDLESTONE and S. L. LEONARD, Academic Press, New York, 1965.
- [92] J. C. SLATER. *Atomic Shielding Constants*. Phys. Rev., 36, 1, 57-64, 1930.
- [93] M. J. SEATON. Page 374 in *Atomic and Molecular Processes*. Edité par D. R. BATES. Academic Press, New York, London, 1962.
- [94] A. Ya. KAZAKOV, Igor B. GORNUSHKIN, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, and James D. WINEFORDNER. *Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas*. Appl. Opt., 45, 12, 2006.

- [95] J. A. M. VAN DER MULLEN. *On the atomic state distribution function in inductively coupled plasmas—II: The stage of local thermal equilibrium and its validity region*. Spectrochim. Acta Part B, 45B, 1, 1-13, 1990.
- [96] Elisabetta TOGNONI, Gabriele CRISTOFORETTI, S. LEGNAOILI and V. PALLESCHI. *Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 1, 1-14, 2010.
- [97] B.C. CASTLE, K. VISSER, Benjamin W. SMITH and James D. WINEFORDNER. *Level populations in a laser-induced plasma on a lead target*. Spectrochim. Acta Part B, 52, 13, 1995-2009, 1998.
- [98] A. HIDALGO, F.L. TABARES, D. TAFALLA and B. BRAÑAS. *Self-consistent modelling of supersonic He beam attenuation in the TJII Edge Plasmas*. Proceedings of the 32nd EPS Conference on Plasma Phys. Tarragona, 27 June - 1 July 2005, P-2.084, 2005. Consultable à l'adresse : http://epsppd.epfl.ch/Tarragona/pdf/P2_084.pdf.
- [99] Olivier PEYRUSSE. *A superconfiguration model for broadband spectroscopy of non-LTE plasmas*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 33, 20, 4303-4321, 2000.
- [100] Sivanandan S. HARILAL. *Spatial and Temporal Evolution of argon Sparks*. Appl. Opt., 43, 19, 3931-3937, 2004.
- [101] Abdollah SARANI, Anton Yu. NIKIFOROV, and Christophe LEY. *Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H₂O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements*. Phys. Plasmas **17**, 063504, 2010.
- [102] N. BALCON, Ana AANESLAND and Rod BOSWELL. *Pulsed RF discharges, glow and filamentary mode at atmospheric pressure in argon*. Plasma Sourc. Sci. Technol., 16, 2, 217-225, 2007.
- [103] Nikola KONJEVIĆ, Miodrag IVKOVIĆ and Svetozar JOVICEVIĆ. *Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 593-602, 2010.

Chapitre 4.

Validation du modèle collisionnel radiatif : Expérience de diffusion Thomson sur des plasmas LIBS

Les plasmas induits par laser sont par essence complexes à diagnostiquer. Ces derniers ont tous en commun de posséder des caractéristiques spatiales, temporelles, ou encore optiques dont la combinaison ne possède aucun équivalent pour les plasmas intégrant d'autres branches de la physique des gaz ionisés, qu'ils soient porteurs d'applications analytiques (ICP, flammes), de fusion par confinement magnétique (tokamaks, stellarators), électroniques (réacteurs RF à électrodes capacitatives), ou même astrophysiques – à l'exception de quelques objets stellaires pouvant être simulés en laboratoire par le biais de plasmas induits par laser ([1], [2]).

Ces caractéristiques nous sont connues et ont été décrites pour nombre d'entre elles dans les précédents chapitres. Ainsi, des inhomogénéités importantes assorties de décroissances temporelles très marquées et d'une densité électronique souvent supérieure à 10^{17} cm^{-3} font partie des traits quasi systématiquement constatés chez les plasmas induits par laser [3]. D'autres complications intéressent plus spécifiquement les milieux de cette famille générés à faible irradiance (jusqu'à $10^{11-12} \text{ W.cm}^{-2}$), au nombre desquelles on peut citer une faible taille (sub-centimétrique), on peut comprendre dès lors pourquoi il a d'abord fallu attendre les avancées dans la maîtrise des techniques dans les années 90 pour pouvoir autoriser l'expérimentateur à appliquer une palette plus conséquente de diagnostics au cas de ces milieux complexes. Ce constat a été d'autant plus marquant en LIBS que nous avons rappelé au chapitre I que ce champ disciplinaire a connu une mise en sommeil de 20 années durant lesquelles peu de nouvelles connaissances ont contribué à l'amélioration de notre compréhension des mécanismes physiques liés à l'interaction laser-plasma à bas flux.

Dans le même temps, les méthodes de spectroscopie d'émission optique se sont démocratisées et ont vu les contraintes expérimentales pesant sur elles baisser significativement tandis que d'autres techniques expérimentales restaient plus ardues à mettre en place, tout en réclamant un effort plus conséquent en matériel. Il n'est dès lors pas étonnant de constater dans la littérature que seul un très petit nombre d'autres techniques ait pu être considéré pour sonder les plasmas LIBS [4]. Citons néanmoins l'emploi de la fluorescence induite par laser ainsi que des techniques d'absorption permettant de dériver de façon absolue les populations de différentes espèces présentes dans le panache d'ablation ([5], [6], [7], [8]), et de techniques d'ombroscopie [9] ou d'interférométrie [10] permettant d'accéder à la valeur de la densité électronique du plasma. Cependant, si ces méthodes permettent toutes de s'affranchir d'une quelconque hypothèse sur l'ETL, celles-ci ne permettent

néanmoins pas d'accéder à une connaissance simultanée des paramètres plasma (n_e , T_e) comme pourrait l'exiger une comparaison expérimentale avec les résultats d'une simulation. Elles sont néanmoins non perturbatrices, ce qui peut avoir une importance que nous soulignerons en temps voulu dans ce chapitre.

Pourtant au-delà de ce constat, la littérature consacrée à la science des diagnostics plasmas fait mention de bien d'autres techniques puissantes qui pourraient apporter des éléments de réponse aux nombreuses questions soulevées par les différentes études menées sur des plasmas LIBS par émission optique.

Plusieurs rapports généralistes résumant l'état de l'art des pratiques expérimentales dans le domaine des plasmas [11], ont en particulier permis de focaliser l'attention sur la diffusion Thomson de chercheurs considérant les applications des plasmas froids. Cette technique s'appuyant sur une interaction quasi-élastique entre un laser sonde et la population électronique d'un plasma était jusqu'à récemment uniquement utilisée de façon routinière pour sonder l'état physique de plasmas chauds de fusion ([12], [13]). Par la suite un nombre croissant d'approfondissements scientifiques ont été consacrés à la question de son applicabilité aux plasmas denses et froids pour lesquels l'interaction plasma-faisceau laser est bien plus critique qu'à haute température ([14], [15]).

Dans le droit fil de ces travaux menés sur des plasmas analytiques, ce chapitre a pour but d'explicitier tout l'intérêt pour la communauté LIBS de s'appuyer plus fermement sur des méthodes de diagnostic possédant une forte complémentarité avec la spectroscopie par émission optique. Dans cette optique, nous expliciterons quels enseignements sont susceptibles d'être tirés d'une expérience de diffusion Thomson sur des plasmas froids induits par laser. Dans la lignée de la philosophie de ce travail de thèse, nous nous risquons à la lumière des résultats présentés dans le cas de plasmas générés dans des gaz à pression atmosphérique ainsi que sur des cibles solides, à prolonger notre entreprise d'ébauche du code de « bonnes pratiques expérimentales » entamée au chapitre précédent, et destinée prioritairement à l'utilisateur d'un instrument capable d'effectuer une analyse LIBS sans calibration.

Dans l'optique d'une évaluation critique des outils de la spectroscopie d'émission optique tels qu'appliqués dans des expériences conduites sur des plasmas froids induits par laser, il paraît nécessaire de disposer d'une alternative pratique pour l'évaluation des paramètres plasma (n_e , T_e) décrivant la physique du milieu. Différentes options peuvent alors se présenter à l'expérimentateur désirant se prêter à cet exercice. Toutes sont référencées dans des traités de référence [16] et peuvent être ordonnées en deux catégories.

On trouve d'une part les diagnostics passifs, famille de techniques caractérisées par une absence d'interaction entre le dispositif de mesure expérimental et le plasma. Ce groupe de méthodes a pour point commun de permettre de dériver de façon rapide et très résolue la distribution d'une grandeur sur une grande étendue spatiale du plasma. Cette rapidité d'analyse est cependant parfois contrebalancée par la difficulté de traitement dû à des complications liées à la nature du milieu (opacité, hétérogénéité, etc.). Parmi ces techniques on trouve bien sûr la spectroscopie par émission

optique (désignée par endroit dans la suite de ces travaux par l'acronyme OES¹⁶), mais encore l'imagerie par émission cyclotronique électronique (ECE) [17], la spectroscopie par temps de vol des particules émises par le plasma (TOF pour Time of Flight Spectroscopy) [18], ou les mesures magnétiques par bobines de Rogowski (chapitre 1 de [16]). La technique d'ombroscopie possédant la caractéristique énoncée ci-dessus et ne faisant intervenir qu'un champ radiatif négligeable par rapport à celui émis par le plasma, peut aussi être classée au sein de cette catégorie.

D'autre part se trouvent les procédés actifs d'évaluation des propriétés physiques associées au plasma, couplant une sonde perturbatrice aux populations des différentes particules du plasma. Ces méthodes disposent de la particularité de ne permettre qu'une mesure locale de paramètres physiques, mais autorisent en retour de s'affranchir des effets de moyenne dus à la non-homogénéité et à l'extension spatiale du plasma, et de sonder certains éléments constitutifs d'un plasma autrement difficilement discernables du fait de la faiblesse des processus liant ceux-ci et les autres populations du plasma. Se rangent dans ce camp la fluorescence induite par laser (ou LIF), les mesures de conductivité par sonde de Langmuir [19], les mesures de champ magnétique interne [16], le mélange à quatre ondes dégénéré [20] ou encore toutes les techniques de diffusion utilisant une source laser pour sonder un plasma (diffusion Raman [21], diffusion Rayleigh, ou diffusion Thomson).

En vertu des compétences du laboratoire et en raison de leur complémentarité avec la méthode OES, les démarches reposant sur l'interaction entre un laser et un plasma nous ont semblé constituer une approche fiable de diagnostic complémentaire du panache d'ablation. Parmi ces techniques la Diffusion-Thomson est usuellement présentée comme une méthode spectroscopique de choix pour la détermination des températures associées aux espèces et de la densité en électrons du plasma ([8], [14]).

Cette technique fondée sur la diffusion d'un laser sonde sur un plasma et sur la collection de la lumière diffusée par le plasma sous un certain angle entretient des points communs avec la diffusion Raman dans le sens où le rayonnement Thomson n'est pas à la même longueur d'onde que celle du laser de sonde et qu'il est symétriquement réparti de part et d'autre de cette dernière. Plusieurs raisons de l'intérêt porté à cette méthode par les plasmiciens peuvent être avancées [11] et sont listées ci-dessous :

- Les mesures des paramètres plasma en diffusion Thomson ne dépendent pas de paramètres spectroscopiques empiriques et ne sont donc pas soumises aux incertitudes que l'on rencontre parfois dans les bases de données.
- A condition de disposer d'un matériel performant (cf. partie suivante), la diffusion Thomson permet d'accéder aux températures des espèces électroniques et ioniques du plasma ainsi qu'à son degré d'ionisation, chose très difficile à obtenir avec une méthode passive d'émission du plasma.

¹⁶ La LIBS pouvant être définie comme la technique analytique appliquant les principes de l'OES aux plasmas induits par laser.

- Cette technique peut également facilement être appliquée à des plasmas délicats à analyser tels que des plasmas épais ou inhomogènes, où le phénomène de réabsorption des raies rend difficile l'application d'une technique basée sur l'émission du plasma.
- Il n'est pas nécessaire de postuler une quelconque hypothèse sur l'état thermodynamique du plasma pour obtenir les valeurs des grandeurs physiques d'intérêt.
- Enfin, et de façon plus anecdotique dans notre cas, la diffusion Thomson permet également de vérifier, si besoin, l'allure de la fonction de distribution en vitesse des électrons¹⁷, afin de vérifier si celle-ci est bien maxwellienne (caractéristique d'un plasma à l'ETL).

Bien sûr, la technique présente dans l'absolu quelques inconvénients qu'il convient de mentionner :

- La technique de Diffusion-Thomson repose sur la collecte du signal émanant d'une interaction d'intensité très faible. A titre d'exemple, la section efficace d'émission Thomson pour un électron est d'environ $6,6 \times 10^{-25} \text{ cm}^2$, à comparer avec des sections efficaces typiques de l'ordre de $10^{-18} - 10^{-20} \text{ cm}^2$ pour un phénomène tel que la fluorescence d'un cristal laser. Il en résulte un signal faible dont la lecture peut être gênée par un bruit important, et qui n'apparaît qu'à la faveur de l'utilisation d'une source cohérente et de forte puissance (dans le cas des plasmas denses).
- Cette expérience nécessite des moyens beaucoup plus importants en termes d'instrumentation qu'une méthode d'émission optique, ce qui la rend moins praticable pour une analyse systématique d'un plasma comme cela serait requis en principe pour une technique applicable sur le terrain.
- La nature active de ce diagnostic doit conduire à une analyse prudente des résultats donnés par la méthode. En particulier, pour les plasmas denses ($n_e > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) et froids (températures de l'ordre de quelques eV) tels que les plasmas LIBS, le relevé des températures du plasma doit se faire avec beaucoup de précautions (le plasma étant susceptible d'être chauffé de manière significative par la sonde Thomson). Nous insisterons plus particulièrement sur ce dernier point qui constitue le principal handicap de cette technique dans la suite de ce chapitre.

A l'évidence, à la vue de ses caractéristiques intrinsèques, la diffusion Thomson semble être un diagnostic parfaitement complémentaire de la spectroscopie par émission optique. Cette dernière ne pouvant en toute rigueur que conduire à une prédiction des températures d'excitation et d'ionisation s'établissant entre les espèces lourdes du plasma, il peut être intéressant de réaliser une expérience couplant diffusion Thomson et OES de manière à évaluer la performance des graphiques de Boltzmann utilisés lors d'expériences de spectroscopie d'émission optique, base théorique constituant le fondement de la CF-LIBS.

¹⁷ La fonction de distribution en vitesse des électrons peut être considérée comme maxwellienne (sauf dans les instants correspondants à l'arrivée de l'impulsion laser), étant donné les ordres de grandeur très différents entre le temps caractéristique de collision inter-électronique (compris entre 10^{-15} s et 10^{-12} s (voir [22]), et celui d'évolution fluide du plasma par exemple (compris entre 10^{-9} et 10^{-6} s).

Avant d'aborder la description proprement dite de l'expérience mise en œuvre avec la collaboration de l'équipe de Krzysztof Dzierzega de l'Université Jagellonne de Cracovie, et celle de Stéphane Pellerin du laboratoire GREMI (Groupe de Recherche sur l'Energétique des Milieux Ionisés) de l'Université d'Orléans, il est intéressant de détailler les assises théoriques sur lesquelles repose la méthode.

I) Principes théoriques de la technique

Seules les bases élémentaires fondant la diffusion Thomson seront ici rappelées, un lecteur désireux de connaître in extenso ces dernières pourra se référer à de nombreux ouvrages examinant ce sujet d'ores et déjà disponibles en librairie (par exemple [14] ou plus loin de nous [23]). Dans la continuité des prochains paragraphes, nous ferons usage de la représentation internationale des vecteurs sous caractères gras.

Le formalisme physique fondant la diffusion Thomson repose sur une analyse de l'interaction élastique entre une onde électromagnétique et les fluctuations de densité électronique se propageant de façon radiale au sein du plasma. La diffusion de l'onde laser sur chaque électron composant cette perturbation conduit à la génération d'une onde diffusée de fréquence différente de la fréquence initiale, en vertu du décalage Doppler induit par la vitesse non nulle caractérisant chaque corpuscule. En fonction de la distribution spatiale de ces derniers, plusieurs morphologies peuvent être observées dans le spectre diffusé.

On a l'habitude de débiter l'analyse théorique d'un phénomène de diffusion par l'établissement des équations liant puissance incidente et puissance diffusée par le milieu. Celle-ci est donnée par la relation suivante

$$P_{\text{diff}} = P_{\text{inc}} n_e L_i \sigma \quad \mathbf{1)}$$

Avec P_{diff} et P_{inc} les puissances laser tour à tour diffusée et incidente (W), n_e est la densité électronique du plasma (m^{-3}), L_i est la longueur d'interaction entre la lumière laser et le plasma (m), et σ est la section efficace de diffusion du phénomène considéré, ici la diffusion Thomson.

En pratique, on ne mesure pas une puissance en valeur absolue en raison d'une calibration parfois difficile à réaliser car dépendante de facteurs difficiles à maîtriser, mais une distribution spectrale de puissance diffusée. De plus la diffusion Thomson pouvant en toute rigueur être enregistré sous n'importe quel angle par rapport au faisceau laser excitateur, il faut de surcroît prendre en considération que la probabilité de diffusion par le milieu n'est a priori pas indépendante de la géométrie du problème. On a donc plutôt recours en pratique à l'expression suivante pour décrire la fraction d'énergie incidente allouée à la diffusion Thomson à une fréquence ω_s

$$\frac{dP_{\text{diff}}}{d\omega_s} d\omega_s = P_{\text{inc}} n_e L_i \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega \cdot S(\mathbf{k}, \Delta\omega) d\omega_s \quad \mathbf{2)}$$

Avec $\Delta\Omega$ l'angle solide (sr), portion d'espace sous laquelle est effectuée la détection du rayonnement. Outre l'apparition de la section efficace différentielle décrite ci-avant, il est fondamental de retenir la formulation de la fonction de distribution spectrale $S(\mathbf{k}, \Delta\omega)$ (ou on a noté \mathbf{k} le vecteur d'onde associé à l'onde de perturbation électronique (m^{-1}) se propageant dans le plasma, $\Delta\omega$ le décalage en fréquence du signal Thomson diffusé (rad.s^{-1})) exprimant l'allure de la répartition en fréquence de la radiation élastiquement réémise. Nous verrons par la suite que la forme de cette fonction est en effet fortement conditionnée par type d'interaction onde – matière rencontrée lors de leur coexistence au sein du milieu.

Cette approche macroscopique sommaire peut être complétée d'une approche microscopique détaillant les termes de ce calcul. Pour la mener à bien, on procède par étapes en calculant d'abord la contribution d'un électron mis en mouvement par l'onde excitatrice puis en étendant le calcul à une population de N électrons espacés.

a) Diffusion Thomson par un électron unique

i) Dérivation théorique du spectre diffusé

On considère un électron libre de vitesse \mathbf{v}_i repéré par un vecteur position \mathbf{r}_i au sein du plasma. On étudie la relation que celui-ci entretient avec une onde électromagnétique supposée monochromatique de pulsation ω_i avec un vecteur d'onde associée \mathbf{k}_i arrivant au voisinage de la particule. On veut savoir quelles seront les propriétés de l'onde diffusée par l'électron telle que vue par un observateur repéré par un vecteur position $\mathbf{r} = r.\mathbf{u}_r$. La situation peut être résumée par la Figure 4.1 exposée ci-dessous.

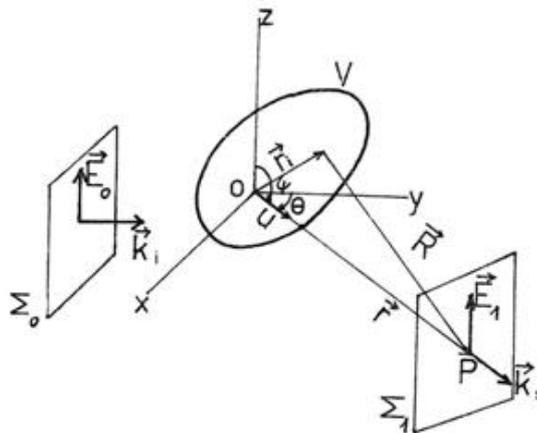


Figure 4.1 : Schéma adapté de la référence [24], où l'on a représenté une onde électromagnétique plane incidente (à gauche, vecteur d'onde \mathbf{k}_i , champ électrique \mathbf{E}_0) diffusant sur électron et détectée en R sous la forme d'une onde plane (vecteur d'onde \mathbf{k}_s , champ électrique \mathbf{E}_1).

L'électron n'est soumis qu'à l'interaction exercée par l'onde. Le champ électrique représentant cette dernière s'exprime

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_{i0} \exp[j(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t)] \quad \mathbf{3)}$$

Cette charge électrique oscillante va engendrer en retour du fait de son accélération un champ électrique \mathbf{E}_s que l'on peut exprimer par l'expression suivante [25]

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 c^2} \left[\frac{1}{R(t')} \mathbf{e}_s \times (\mathbf{e}_s \times \dot{\mathbf{v}}_i(t')) \right] \quad \mathbf{4)}$$

On a noté \mathbf{e}_s le vecteur unitaire indiquant la direction et le sens de propagation du champ diffusé, et $\dot{\mathbf{v}}_i(t')$ correspond au vecteur accélération de l'électron soumis à l'onde. On remarque également l'apparition d'un temps retardé t' , défini comme étant pris égal à $t'=t-R/c$, avec : $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_i$, les positions respectivement de l'observateur et de l'électron réémetteur.

En appliquant l'équation du mouvement donnée par la seconde loi de Newton, on aboutit à l'équation suivante :

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 \|\mathbf{R}\|} \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \mathbf{E}_i \right) \right)_{t'} \quad \mathbf{5)}$$

On remarque dans la constante devant l'expression (5), la présence de termes dont les dimensions sont assimilables à une longueur.

Ainsi dans toute la suite, on posera : $r_0 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2,84 \cdot 10^{-15}$ m, aussi appelé « **rayon classique de l'électron** »¹⁸. On posera également pour des raisons de commodité (sauf plus loin dans le calcul de la phase) : $\|\mathbf{R}\| = R$.

Ce qui donne au final :

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \frac{r_0}{R} \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \mathbf{E}_i \right) \right)_{t'} \quad \mathbf{6)}$$

Pour calculer ce qui constitue en réalité l'observable physique donnée par l'expérience, à savoir le spectre en fréquence de l'onde électromagnétique diffusée par l'électron, la méthode usuelle consiste à effectuer simplement une transformée de Fourier (en principe inverse, on négligera la constante $1/2\pi$ de ce traitement) du champ diffusé \mathbf{E}_s :

$$E_s(R, \omega_s) = \int_T E_s(t) \cdot e^{j\omega_s t} dt = \int_{T'} E_s(t') \cdot e^{j\omega_s(t' + \frac{R}{c})} \cdot \kappa' dt' \quad \mathbf{7)}$$

chg. var.

Où dt a été exprimé suivant la formule de changement de variable du temps retardé donnée plus haut en $\kappa' dt'$ avec κ' une constante. L'utilisation de la relation liant les vecteurs \mathbf{R} , \mathbf{r} et \mathbf{r}_i et la combinaison des équations (6) et (7) conduisent à l'obtention de la relation suivante

$$E_s(R, \omega_s) = \frac{r_0}{R} \int_{T'} \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \mathbf{E}_i \right) \right) \cdot e^{j\omega_s(t' + \frac{r - \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{u}_r}{c})} \cdot \kappa' dt' \quad \mathbf{8)}$$

¹⁸ Ajoutons ici qu'un calcul plus complexe de section efficace (basée sur le Théorème de Poynting) donne une valeur plus élevée que r_0^2 , de l'ordre de $6,6 \cdot 10^{-25}$ cm².

Si on considère la diffusion Thomson comme une diffusion élastique d'un photon dans un milieu assimilable au vide, la relation de dispersion suivante peut être utilisée :

$$k_s = k_i = \frac{\omega_i}{c} \text{ et } \mathbf{k}_s = \frac{\omega_s}{c} \mathbf{u}_r \quad \mathbf{9)}$$

Soit, dans le cas d'une onde se propageant dans la direction de l'observateur, et en ignorant la différence entre r et R ($r_i \ll R$) :

$$E_s(R, \omega_s) = \frac{r_0}{R} e^{j\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}} \int_{T'} \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \mathbf{E}_i \right) \right) \cdot e^{j(\omega_s t' - \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}_i)} \cdot \kappa' dt' \quad \mathbf{10)}$$

L'application de cette formule avec une onde EM monochromatique incidente définie comme indiquée par l'équation (3), mène à l'obtention de la formule importante exprimant le champ électrique diffusé par un électron seul :

$$E_s(R, \omega_s) = \frac{r_0}{R} e^{j\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}} \int_{T'} \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \mathbf{E}_{i0} \right) \right) \cdot e^{j(\omega t' - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i)} \cdot \kappa' dt' \quad \mathbf{11)}$$

Avec : $\omega = \omega_s - \omega_i \quad \mathbf{12)}$

Et : $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i \quad \mathbf{13)}$

j) Interprétation physique de la théorie :

Arrêtons-nous un instant sur cette expression dont l'interprétation en termes physiques plus explicites peut être riche d'enseignements.

On remarque en premier lieu que le champ électrique émis par l'électron a la forme d'une onde sphérique transverse dont l'amplitude est réglée par un facteur de phase modulant l'émission à la fois en fréquence et en espace. On peut donc détecter de la diffusion Thomson sous une grande variété d'angles de collecte, mais sa répartition spatiale en intensité ne sera pas a priori homogène comme on pourrait s'y attendre dans le cas d'une onde sphérique électromagnétique standard. Il est possible à l'aide du Théorème de Poynting d'obtenir la figure d'émission de l'électron. On s'aperçoit en effet que l'émission est maximale dans le plan orthogonal à la direction d'oscillation de l'électron, et nulle suivant cet axe. On reproduit en Figure 4.2 l'apparence prise par une telle distribution spatiale de radiation.

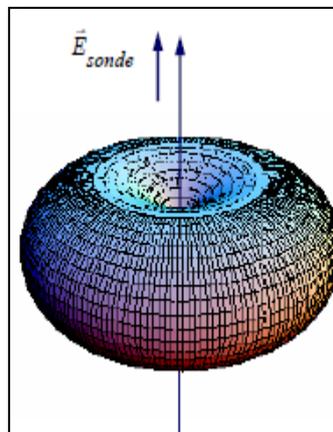


Figure 4.2 : Diagramme d'émission du dipôle rayonnant en diffusion Thomson. Tiré de la référence [12].

Il est possible d'affiner notre compréhension physique du phénomène en examinant la traduction de ce formalisme dans le cas d'un électron animé d'un mouvement rectiligne et uniforme à l'échelle du temps d'interaction laser-particule ($r_i(t) = r_{0i} + v_i \cdot t$). Cette situation est valable si le laser peut encore être considéré comme générant une force faiblement perturbatrice du mouvement électronique, i.e si l'énergie cinétique gagnée par un électron lors de l'interaction avec le laser est faible par rapport à l'énergie lumineuse associée aux photons véhiculés par le laser.

La condition de validité exprimant cette situation est alors donnée par l'inégalité [25]

$$\frac{e^2 E_i^2}{2m_e \omega_i^2} \ll \hbar \omega_i \quad \mathbf{14)}$$

Cette condition nécessitant l'emploi d'irradiances supérieures à $10^{14} \text{ W.cm}^{-2}$ à 532 nm pour être mise en échec, on peut en conséquence considérer comme correcte cette hypothèse. En insérant l'expression du mouvement de l'électron dans l'équation (11), on arrive aisément à en déduire la formule donnée ci-après

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, \omega_s) = \frac{r_0}{R} \cdot e^{j\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}} \cdot e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{0i}} \left[\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \left(\frac{\mathbf{k}_s}{\|\mathbf{k}_s\|} \times \mathbf{E}_{i0} \right) \right] \delta(\vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{v}}_i - \omega) \quad \mathbf{15)}$$

Le premier terme ici figuré en rouge montre que le vecteur d'onde \mathbf{k} n'est pas qu'une construction théorique mais peut être au final associé au mouvement de la particule. Quant au second terme signalé dans l'égalité, il signifie que la fréquence du champ émis est décalée en fréquence par le jeu d'un **double effet Doppler à cause du mouvement de la population électronique relativement à l'onde incidente d'une part, et relativement à l'observateur d'autre part**. On peut écrire en effet que le champ diffusé ne peut exister qu'à la seule condition :

$$\omega = \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{v}}_i = \vec{\mathbf{k}}_s \cdot \vec{\mathbf{v}}_i - \vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{v}}_i \rightarrow \omega_s = \omega_i - \vec{\mathbf{k}}_i \cdot \vec{\mathbf{v}}_i + \vec{\mathbf{k}}_s \cdot \vec{\mathbf{v}}_i$$

Enfin, le caractère quasi-élastique du phénomène autorise l'extraction d'une relation utile par la suite. La relation $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_i$ impose la représentation graphique (Figure 4.3) des vecteurs concernés de la façon suivante :

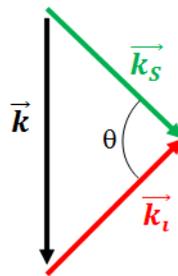


Figure 4.3 : Relation géométrique existant pour les vecteurs d'ondes entre la perturbation électronique (noir), le laser sonde (rouge), et sa diffusion sur l'électron libre (vert).

Etant donné la relation $\|\mathbf{k}_i\| \approx \|\mathbf{k}_s\|$ (diffusion élastique), il vient que :

$$\|\mathbf{k}\| \approx 2\|\mathbf{k}_i\| \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \mathbf{16)}$$

Où θ est l'angle entre les vecteurs d'onde des faisceaux incidents et diffusés (radians ou degrés).

b) Extension au cas d'un plasma

Dans le cas d'un plasma, on peut étendre ce raisonnement en le généralisant à un ensemble de N électrons libres. Il est utile de souligner que suivant le type de diffusion Thomson considérée, nous ne pourrons pas utiliser le même type de calcul. En particulier, il convient de distinguer deux cas : la diffusion Thomson incohérente et la diffusion Thomson cohérente.

Sans rentrer dans le détail de calculs compliqués, il est possible de saisir cette différence par un raisonnement physique plus élémentaire. Considérons un ensemble de N électrons sondés par une onde électromagnétique incidente. On repère la position de chaque particule à l'aide de vecteurs positions différents et notés $\mathbf{r}_{00, 10, \dots, N0}$. Le champ total diffusé étant vectoriellement la composition de tous les champs électriques générés par le mouvement de chaque électron, on écrit

$$\mathbf{E}_{s,tot}(\mathbf{R}, \omega) = \sum_{k=1}^N \mathbf{E}_{S,k}(\mathbf{R}, \omega) \cong \sum_{k=1}^N \mathbf{E}_{k,0} \exp j(\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R} - \omega_s t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{0k}) \quad 17)$$

Le formalisme classique de l'électromagnétisme nous permet de déduire une puissance par unité de surface d'un champ EM via le vecteur de Poynting. On sait que¹⁹:

$$\langle S_s \rangle = \langle \varepsilon_0 c E_{s,tot}^2 \rangle \propto |\mathbf{E}_{s,tot}(\mathbf{R}, \omega)|^2 \quad 18)$$

On en déduit que :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{dP_\omega}{d\Omega} \right\rangle &\propto \sum_{n=1}^N \mathbf{E}_{S,n}(\mathbf{R}, \omega) \times \left(\sum_{i=1}^N \mathbf{E}_{S,i}(\mathbf{R}, \omega) \right)^* \propto \sum_{k=1}^N |\mathbf{E}_{k,0}|^2 + \sum_{k=1}^N \sum_{l \neq k}^N (\mathbf{E}_{k,0} \cdot \mathbf{E}_{l,0}^*) \cdot \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{0k} - \mathbf{r}_{0l})) \\ \left\langle \frac{dP_\omega}{d\Omega} \right\rangle &\propto N \cdot |\mathbf{E}_{i,0}|^2 + N(N-1) (\mathbf{E}_{k,0} \cdot \mathbf{E}_{k,0}^*) \cdot \langle \cos(\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{0k} - \mathbf{r}_{0l})) \rangle \end{aligned} \quad 19)$$

Où $\langle dP_\omega/d\Omega \rangle$ (W.s.sr⁻¹) est le terme correspondant à la puissance laser moyenne diffusée par angle solide à une fréquence ω donnée. On a utilisé pour un nombre N d'électrons très important, la moyenne $\langle \rangle$ du terme en cosinus. On comprend alors facilement que plusieurs types de distributions spatiales sont possibles. Dans le descriptif qui suit, on raisonnera sur une population d'électrons possédant tous une même vitesse en valeur absolue, ce qui est suffisant pour notre tâche de distinction qualitative entre les régimes de diffusion Thomson.

- La première possibilité que l'on peut examiner consiste à se représenter les corpuscules contenus dans le volume de diffusion comme caractérisés par des positions et directions d'évolution aléatoires. En ce cas, le second terme du membre de droite de l'équation (19) - autrement appelé terme collectif de diffusion - ne pourra exister en raison de la distribution homogène entre -1 et +1 des valeurs des termes en cosinus entraînant une valeur moyenne nulle de ce terme pour un grand nombre N(N-1) de valeurs. Le premier terme seul restant, on en déduit que le signal de diffusion Thomson ne correspondra qu'à une sommation des contributions de chaque électron. On parle dans ce cas de **diffusion Thomson incohérente**.
- A l'inverse, si on considère qu'il existe en réalité dans un plasma des fluctuations de densité électronique prenant la forme d'ondes collectives, on ne peut alors plus considérer la distribution des couples $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ des particules comme stochastique à l'échelle de l'espace d'interaction onde - plasma. Le terme de diffusion collective ne s'annule alors plus en

¹⁹ D'après l'équation de Maxwell-Faraday et la relation de dispersion des ondes EM dans le vide.

raison des fortes corrélations existant au sein de l'onde entre les positions spatiales des électrons. On se situe alors dans le cadre d'une **diffusion Thomson collective**.

Cette formulation ne permet cependant pas de répondre à l'interrogation qui ne manque pas d'être soulevée à la lecture de ces paragraphes : la séparation entre ces deux comportements d'interaction laser-plasma relevant du type de morphologie électronique « vue » par l'onde électromagnétique, est-il possible de définir une échelle spatiale permettant de prédire les domaines d'apparition des deux régimes de diffusion ?

Un calcul complexe faisant appel à la théorie cinétique des plasmas dont nous n'explicitons pas les détails (voir par exemple [23] ou pour un point de vue plus généraliste [26]) permet de résoudre cette question, et finit de caractériser complètement les propriétés de la diffusion Thomson collective. Les restitutions d'expériences exposées dans ce travail de thèse n'ayant été fondées que sur la typologie correspondant à un cas de diffusion Thomson collective, nous nous bornerons dans la suite à évoquer uniquement les résultats intéressants issus de ces calculs.

Après un long calcul, et en considérant un plasma initialement à l'équilibre, caractérisé par une fonction de distribution maxwellienne pour les particules du plasma :

$$f_{\alpha 0}(\vec{v}) = n_{\alpha 0} \left(\frac{m_{\alpha}}{2\pi k_B T_{\alpha}} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{m_{\alpha} v^2}{2k_B T_{\alpha}} \right) \quad 20)$$

Où $n_{\alpha 0}$ est la densité totale (cm^{-3}) des espèces α présentes dans le plasma, quelle que soit leur vitesse v (m.s^{-1}), m_{α} leur masse (kg), T_{α} la température qui peut leur être associée (K), et k_B la constante de Boltzmann (J.K^{-1}). On achève d'obtenir la forme de la principale grandeur d'intérêt pour l'expérience, à savoir la fonction de distribution spectrale $S(k, \omega)$

$$S(k, \omega) = \frac{n_{e0}}{\sqrt{\pi} k v_e} \Gamma_{\alpha e} \left(\frac{\omega}{k v_e} \right) + \frac{n_{i0}}{\sqrt{\pi} k v_i} \left(\frac{\alpha_e^2}{1 + \alpha_e^2} \right) \Gamma_{\beta} \left(\frac{\omega}{k v_i} \right) \quad 21)$$

Avec :

$$\alpha_e = \frac{1}{k \lambda_{De}}, \beta = \sqrt{\frac{Z T_e}{T_i} \cdot \frac{\alpha_e}{1 + \alpha_e^2}}, k = |k| \quad 22)$$

$$\Gamma_{\alpha e}(x) = \frac{e^{-x^2}}{(1 + \alpha_e^2 - \alpha_e^2 g(x))^2 + \pi \alpha_e^4 x^2 e^{-2x^2}} \quad 23)$$

$$g(x) = 2x \cdot e^{-x^2} \int_0^x e^{t^2} dt \quad 24)$$

Ce traitement théorique a permis de mettre en évidence le paramètre de Salpeter $\alpha_e = \frac{1}{k \lambda_{De}}$ [27] où λ_{De} est la longueur de Debye, échelle caractéristique au-delà de laquelle le plasma peut être considéré comme quasi-neutre. Elle est donnée par la formule $\lambda_{De} = \left(\frac{\epsilon_0 \cdot k_B T_e}{n_e \cdot e^2} \right)^{1/2}$ avec n_e la densité électronique (cm^{-3}), et e la charge élémentaire de l'électron.

La grandeur physique α_e constitue une des clés de voûte de ce type de diagnostic et fournit par la même occasion un critère quantitatif de distinction entre le régime incohérent et le régime collectif. Ce critère peut être établi de la façon suivante. On sait que le vecteur d'onde k associé à l'onde de perturbation électronique est homogène à l'inverse d'une longueur suivant la relation $k = 2\pi/\lambda$. En conséquence, on peut en déduire deux critères :

- La longueur λ associée à la perturbation électronique est inférieure à la longueur de Debye (cf. schéma présenté ci-dessous). Dans ce cas, la population électronique et

ionique sondée n'apparaît donc pas constituée à l'échelle de λ par un ensemble quasi-neutre de particules. La détection d'un mouvement collectif électronique n'est donc pas réalisée, et le laser ne sonde alors qu'un ensemble de particules individuelles chargées.

$$\lambda < \lambda_{De} \Rightarrow \alpha_e < \frac{1}{2\pi} \quad \mathbf{25)}$$

- Dans la situation inverse le laser sonde une perturbation électronique dont la quasi neutralité lui impose alors de prendre la forme d'un mouvement collectif d'électrons.

$$\lambda > \lambda_{De} \Rightarrow \alpha_e > \frac{1}{2\pi} \quad \mathbf{26)}$$

Dans la pratique, le tracé de la fonction $\Gamma_{\alpha_e}(x)$ (représenté en Figure 4.4) permet d'affiner ce critère qualitatif et de clairement mettre la valeur du paramètre α_e pour la distinction des deux régimes différents de diffusion dans un plasma collisionnel non magnétisé.

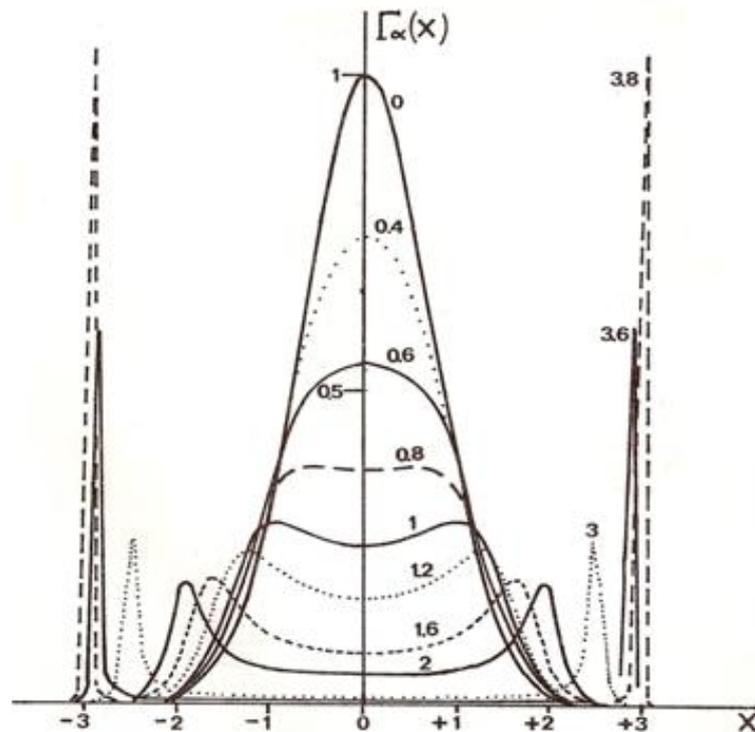


Figure 4.4 : Exemple d'évolution de la fonction de distribution décrite par l'équation (23) (normalisée en fréquence, avec en abscisse $x=\omega/(k.v_e)$) en fonction de la valeur du paramètre de Salpeter $\alpha=1/k.\lambda_{De}$ où λ_{De} est la longueur de Debye. On indique cette valeur en paramètre à côté de chaque courbe. Figure tirée de [24].

A l'inspection de ce graphique, trois cas de figure peuvent être mis en évidence.

- **Cas $\alpha_e \ll 1$:**

Dans ce cas, les effets individuels sont dominants et seule la composante électronique prédomine. Et pour $\alpha_e \rightarrow 0$ le profil est gaussien, sa largeur à mi-hauteur permet de déterminer directement la température électronique et son aire intégrée permet d'accéder à la valeur de n_e la densité électronique du plasma pour peu qu'une calibration préalable du dispositif expérimental soit réalisée.

- **Cas $\alpha_e \approx 1$:**

La composante électronique présente deux bosses symétriques qui préfigurent les effets collectifs (ondes plasmas électroniques).

- **Cas $\alpha_e \gg 1$:**

Dans ce cas précis, la forme du spectre est déterminée essentiellement par les effets collectifs. Pour la composante électronique les deux raies symétriques et étroites sont la signature des ondes plasmas électroniques dont la position par rapport à la fréquence incidente est donnée par la relation de Bohm-Gross. Cette équation de dispersion des ondes plasma électroniques (ou « Ondes de Langmuir ») s'écrit :

$$\omega^2 = \omega_{pe}^2 + \frac{3}{2}k^2v_e^2 \quad (27)$$

Avec :

$$\omega_{pe} = \left[\frac{n_e \cdot e^2}{m_e \epsilon_0} \right]^{1/2} \quad (\text{Fréquence plasma électronique, en Hz})$$

$$v_e = \left(\frac{k \cdot T_e}{m_e} \right)^{1/2} \quad (\text{Vitesse thermique des électrons, en m.s}^{-1})$$

Dans le cadre de la diffusion Thomson collective, on a généralement comme terme dominant ω_{pe}^2 dans le décalage en fréquence de Bohm-Gross. On pourra donc s'attendre à avoir un écartement des longueurs d'onde de résonances de la longueur d'onde centrale de façon proportionnelle à $\sqrt{n_e}$. La largeur à mi-hauteur du pic électronique correspondant à une mesure de T_e , dans le cadre d'un plasma non relativiste possédant une distribution maxwellienne de ses électrons.

En l'absence de collisions, le profil des satellites est Lorentzien et sa largeur est déterminée par l'amortissement Landau des ondes plasmas électroniques. La détermination de la position de ces satellites constitue une mesure quasi directe de la densité électronique. Dans un plasma collisionnel leur largeur indique l'importance des collisions.

Une remarque importante peut être soulevée quant à la nature de la source laser et son utilisation en termes de diffusion Thomson. Connaissant la relation suivante entre les trois vecteurs d'onde (\vec{k}_i , \vec{k}_s , et \vec{k}) mis en jeu $k = 2k_i \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, et considérant la formulation du paramètre α_e donnée par la relation (22), on en déduit que **l'on peut agir sur la valeur du paramètre α_e soit en changeant l'angle de collecte du signal soit en accordant la longueur d'onde de la source laser**. Il est ainsi parfaitement possible pour un même plasma, de changer de régime de diffusion en changeant la nature de la source laser [12].

Un dernier mot mérite d'être mentionné quant au principe directeur guidant la génération de spectres théoriques de diffusion Thomson. Les calculs de puissance diffusée réalisés à l'aide de codes numériques sont basés sur trois éléments qui caractérisent complètement ce processus dans le cadre d'une onde électromagnétique interagissant avec un plasma non magnétisé et non relativiste. Les deux premières « briques » nécessaires au calcul ont été exposées dans ce chapitre : il s'agit de l'équation (21) et de l'équation (23) donnant l'expression de $S(k, \omega)$. Le dernier pré-requis du calcul est l'expression analytique de la section efficace différentielle de diffusion. Son calcul peut être trouvé par exemple dans la référence [14]. Une fois ces éléments en notre possession, l'allure de la distribution en fréquences de la puissance Thomson diffusée (équation (2)) peut être entièrement déterminée et comparée avec un spectre expérimental de manière à déterminer simultanément n_e et T_e .

II) Descriptif du montage expérimental

Toutes ces considérations théoriques peuvent servir également à dimensionner l'expérience. Ainsi comme il est plus intéressant de se placer dans un régime de diffusion Thomson collective, en raison du caractère non indispensable d'une calibration absolue en intensité pour la dérivation des paramètres du plasma, on peut déterminer que le caractère de la diffusion à 90° de la lumière (configuration expérimentale la plus pratique à réaliser) sera du type attendu pour peu que la longueur d'onde du laser sonde soit supérieure à 350 nm [12].

Attendu que ce type d'expériences fait un grand usage de capteurs intensifiés de manière à ne sélectionner que les instants d'interaction entre le laser sonde et le plasma (raison pour laquelle, outre son fort encombrement (cf. paragraphe suivant), cette expérience n'était pas possible à réaliser à Bordeaux), il faut de plus sélectionner une configuration d'excitation compatible avec la zone spectrale dans laquelle le rendement des capteurs est optimum.

Au final, la prise de décision de dimensionnement de l'expérience s'est acheminée vers l'utilisation de deux lasers Nd : YAG de 6-8 ns FWHM à 532 nm à la fois pour la génération du plasma, mais également pour sonder ce milieu. Ce choix constitue un bon compromis entre les impulsions de grande longueur d'onde chauffant majoritairement le plasma en volume et celles de courtes longueurs d'onde plutôt orientées vers la génération de plasmas de densités électroniques élevées. D'un point de vue du laser sonde, on voit bien que ce choix permet à la fois de conjuguer effet collectif de diffusion Thomson, et grande efficacité de détection du rayonnement dans cette zone par les capteurs de l'expérience.

Dans un but descriptif le plus imagé possible, cette partie sera structurée en premier lieu autour d'un schéma de l'expérience située sur le site du GREMI à Bourges et réalisé par Krzysztof Dzierzega. On trouvera en accompagnement de celui-ci plusieurs photographies du montage explicitant l'arrangement spatial des différentes parties entre elles.

La manipulation est structurée autour de quatre voies distinctes réparties entre deux voies d'excitation et deux voies d'observation. Les deux voies d'excitation (en vert sur le schéma) consistent en une voie de génération du plasma et en une autre utilisée pour réaliser la diffusion Thomson sur celui-ci, tandis que les deux voies d'observation sont constituées d'une voie d'émission optique au bout de laquelle est récoltée l'émission du plasma (voie dite d'OES ou de LIBS) et une autre débouchant sur une analyse du signal optique de diffusion (voie Thomson). Les voies d'excitation et d'émission constituant les parties droite et gauche du schéma 4.6, sont représentées en photos ci-dessous en accord avec la répartition précédemment évoquée.

Comme on peut le voir sur les images 4.5 et 4.6 exposées ci-dessus, chaque voie d'excitation laser fait usage d'un laser Nd : YAG doublé à 532 nm (Brilliant et Brilliant-B, Quantel) avec respectivement des valeurs d'énergie par pulse de 25 mJ et 50 mJ pour des durées d'impulsion de 6 ns FWHM. Les deux sources sont également cadencées à 10 Hz.

La première impulsion (laser de gauche en jaune sur la Figure 4.6, appelé dans toute la suite **laser de pompe**) initie le claquage dans un milieu gazeux en étant focalisée horizontalement à l'aide d'une lentille de longueur focale $f = 10$ cm. Après un certain délai durant lequel le plasma formé s'étend rapidement, une deuxième impulsion est fournie par le second laser Nd : YAG (en pointillés de couleur verte, appelé alternativement **laser sonde**) puis par la suite focalisée avec une lentille de

Les deux bras lasers sont munis d'atténuateurs de faisceau à polarisateurs de Glan de façon à pouvoir régler régulièrement l'énergie effectivement délivrée par les deux sources. La lentille de focalisation du laser de pompe est montée sur une platine de translation manuelle imprimant une position ajustable à la génération du plasma.

Un soin particulier a été apporté dans la vérification du fait que le laser sonde ne puisse pas lui-même engendrer un plasma. Ce fait peut être illustré par la communication des fluences calculées au point focal pour chacun des faisceaux. On trouve ainsi une fluence de l'ordre de 50 J.cm^{-2} dans le cas du laser de pompe, contre environ 1 J.cm^{-2} dans le cas du laser sonde. Les fluences différant de plus d'un ordre de grandeur assuraient ainsi que seul le laser pompe pouvait créer un plasma dans le milieu ambiant, la valeur de 1 J.cm^{-2} étant inférieure au seuil de claquage dans l'air.

Les deux impulsions se croisent dans une chambre hermétique à parois d'aluminium pouvant être utilisée dans une gamme de pression allant de 5.10^{-3} bar à la pression atmosphérique. Avant toute expérience, un vide est généré à l'aide d'une pompe primaire entretenant une pression P_{atm} de l'ordre de 5×10^{-3} bar pendant environ 20 minutes avant le début de chaque expérience. Les deux faisceaux excitateurs ont été alignés au moyen d'un troisième faisceau laser He : Ne traçant l'axe optique horizontal commun aux deux parties relatives à la collecte de l'émission. La condition d'accord de phase décrite dans la partie théorique conditionnant l'efficacité du processus de diffusion Thomson, la performance de la méthode est par conséquent fortement dépendante du recouvrement de ces rayons au sein d'un seul et unique voxel, lequel doit être parfaitement optimisé [28].

Les gaz choisis pour la conduite des expériences ont été l'air et l'argon. Ce choix a avant tout été guidé par la prépondérance d'utilisation de ces deux gaz lors d'expériences LIBS. Il faut néanmoins souligner que l'argon est un milieu excellent pour la réalisation de spectroscopie d'émission en raison de ses nombreuses raies bien référencées et possédant des paramètres atomiques bien connus. C'est également un gaz noble monoatomique très favorable à la comparaison avec une théorie tel qu'un modèle d'émission, du fait de l'élimination de nombreux phénomènes compliquant la prédiction (réactions chimiques, pas de formation d'agrégats, etc.) et de tabulations théoriques de section efficace là encore très détaillées [29]. Toutes nos investigations ont été menées à pression atmosphérique, un flux constant de gaz s'écoulant depuis un robinet dans la partie centrale de la chambre de manière à assurer la stabilité du plasma formé en son sein.

La radiation émise et/ou diffusée par le plasma est ensuite analysée sous un angle de 90° par le biais de la voie d'OES ou de la voie Thomson. La voie OES consiste en une enfilade d'éléments optiques aboutissant à imager avec un grandissement de 1,1 le plasma sur la fente d'entrée d'un spectromètre optique disposant d'une tourelle à trois réseaux de 1200, 2400, et 3600 traits/mm (Acton Pro 2750, Princeton Instruments). Dans toute la suite de cette section, les résultats seront uniquement obtenus à l'aide du réseau à 1200 traits/mm. Dans cette configuration, l'émission du plasma peut être analysée entre 250 et 900 nm, par tranches spectrales de 12 nm environ et avec une résolution d'environ 0,032 nm. Une caméra ICCD Princeton Instruments de 512×512 pixels pouvant enregistrer des signaux aussi courts que 2 ns (FWHM) complète ce dispositif. La fente d'entrée du spectromètre est de largeur ajustable entre 0 et 2000 μm grâce à un vernier.

La voie Thomson est très similaire à la voie d'émission optique, à l'exception notable de la présence optionnelle d'un polariseur placé devant la fente d'entrée du spectromètre. L'intention résidant dans le positionnement de cet élément optique est de sélectionner uniquement le vecteur de polarisation associé aux photons issus de la diffusion Thomson. Celle-ci étant assimilable à une lumière polarisée (orthogonalement au plan défini par la table optique) au contraire de la radiation autrement émise par le plasma, ce moyen peut constituer une amélioration notable du rapport signal sur fond [30].

Le pilotage du déclenchement temporel des différents appareils utilisés par l'expérience (lampes flash et Q-switchs des lasers, capteurs iCCD des spectromètres) s'effectue par le biais d'un générateur de délai multi-canaux, la vérification du bon séquençage des déclenchements s'effectuant à l'aide d'un Oscilloscope (Le Croy WaveRunner). Il était en sus possible de vérifier le délai de passage entre les deux impulsions laser dans la chambre à vide, à l'aide d'une photodiode à avalanche placée à proximité d'une des deux fenêtres collectant l'émission du plasma. Le traitement des images stockées par le capteur iCCD s'est effectué de façon égale pour les expériences d'OES et de Thomson à l'aide du logiciel commercial Winspec (Princeton Instruments).

III) Application à l'étude de plasmas induits par laser

L'usage très majoritaire qui est fait de la spectroscopie LIBS consiste à générer un plasma à pression atmosphérique. En accord avec cette utilisation, nous avons choisi dans un premier temps de nous focaliser sur des plasmas induits par laser dans l'air et l'argon et dans des conditions normales de température et de pression. Trois types de diagnostics pouvaient être utilisés dans notre configuration expérimentale : un diagnostic d'imagerie du plasma, un autre d'émission optique, et enfin la collecte de diffusion Thomson.

L'air étant le milieu le plus aisé et le moins cher à manipuler, la calibration du montage et la production des premiers résultats ont été réalisés en premier lieu dans ce milieu. De sorte à ce que les poussières contenues au sein de la chambre d'expériences puissent s'évacuer, nous avons toutefois conservé la pratique de vider cette dernière en préalable à toute expérience. Pour des raisons de manque de temps dans notre planning expérimental, peu d'expériences permettant l'exploitation de signatures LIBS ont pu être menées sur ce milieu. Nous ne présenterons donc pour ce cas que des résultats obtenus par imagerie et diffusion Thomson.

a) Calibration de l'expérience et résultats dans l'air²¹

Le premier impératif à respecter consiste à obtenir un panache de plasma spatialement stable. Ce problème est particulièrement accru lors de l'obtention d'un plasma « libre » dans un gaz environnant en raison d'instabilités fluides créées par la génération tir à tir d'ondes de chocs dans le milieu. Pour mener à bien cette tâche l'imagerie du plasma est un diagnostic particulièrement puissant. On utilise alors un spectromètre imageur à l'ordre zéro²² pour lequel il n'y

²¹ Ces résultats sont notamment détaillés en référence [31].

²² Utilisation particulière d'un spectromètre dans laquelle le réseau est utilisé suivant l'ordre 0 de diffraction.

a pas de dispersion en longueur d'onde, et on projette l'image du plasma obtenu à chaque tir laser sur la surface d'un capteur iCCD. L'image résultante montrée en Figure 4.7 est un exemple d'accumulation de 1000 images, soit une acquisition d'une minute quarante secondes à 10 Hz. Ce temps d'expérience, de l'ordre de celui de nos acquisitions en diffusion Thomson, servait ainsi à évaluer si il existait ou non une dérive lente du panache.

Si le laser pompe est une source délivrant une impulsion stable en énergie et de bon mode spatial et si on fait couler au sein de la chambre un flux constant de gaz (environ $2 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$), il s'avère alors que le plasma est bien fixé en position et dévie de sa position nominale d'un maximum de 4-5 pixels soit $100 \mu\text{m}$ au maximum. La largeur du laser sonde focalisé à la position du plasma étant d'une largeur d'environ $150 \mu\text{m}$, il a été estimé que ces paramètres étaient suffisamment corrects pour assurer la diffusion répétable tir à tir de la lumière sur une zone du milieu ne variant pas excessivement.

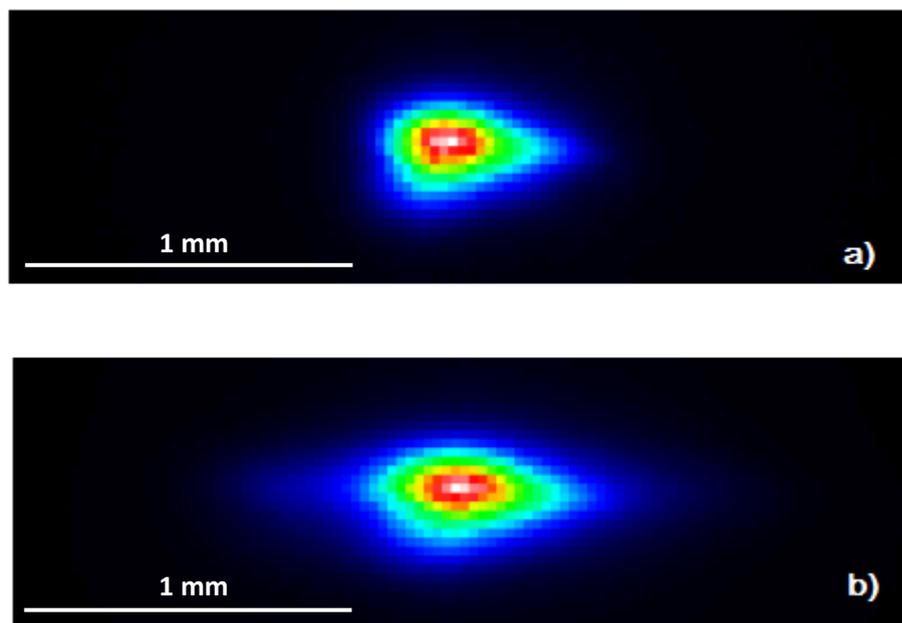


Figure 4.7 : Exemple d'images enregistrées afin d'évaluer la stabilité du plasma d'air formé au point focal de l'échantillon. On montre a) une image enregistrée pour 1 tir à 10 ns de délai et 25 ns de temps de porte, et b) la même image correspondant à des conditions identiques de prise de vue pour 1000 tirs consécutifs.

On peut alors positionner le maximum en émission du plasma (zone blanche en fausses couleurs sur l'image du dessus) sur le milieu du capteur, puis vérifier que le laser sonde coupe bien le plasma à l'endroit voulu. Dans le cas contraire, il est possible de repositionner finement le faisceau laser via le prisme angle droit redirigeant le faisceau sonde dans la chambre. En toute fin de réglage on doit s'assurer que le laser est bien imagé sur le centre de la fente du spectromètre, ceci afin d'assurer que l'on puisse n'imager lors des relevés Thomson que la partie du plasma siège de l'interaction lumière matière.

Il est alors envisageable de réaliser un spectre de diffusion Thomson autour de 532 nm . On réalise alors une mesure sur la partie la plus émissive du milieu (parfois appelée cœur du plasma) en enregistrant l'image iCCD correspondant aux différents paramètres expérimentaux listés ci-après :

- Délai pompe-sonde : 600 ns

- Temps de collecte du signal par pulse : 15 ns (englobe totalement le passage du pulse laser)
- Largeur de fente du spectromètre : 100 μm
- Nombre d'accumulations : 1000

Si l'expérience a été proprement calibrée, l'image iCCD obtenue doit être du type de celle exposée ci-dessous en Figure 4.8

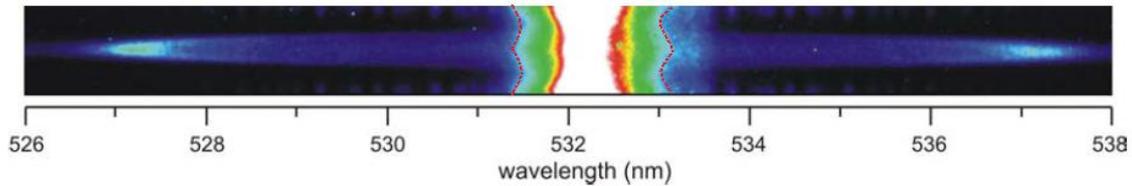


Figure 4.8 : Type de spectre rencontré lors de l'obtention (cf. paramètres dans le texte) d'un signal de diffusion Thomson, ici à 527 et 537 nm. On remarque la structuration (en pointillés rouges) autour du laser de sonde à 532 nm.

Les signatures électroniques de diffusion Thomson apparaissent nettement autour de 527 nm et de 537 nm. Outre la symétrie par rapport à la longueur d'onde du laser, la bonne symétrie horizontale du signal semble indiquer la présence d'un milieu à symétrie cylindrique marquée, ce qui est un point favorable à l'application ultérieure de procédures de déconvolution spatiale telles que l'inversion d'Abel.

Le plasma étant inhomogène tout au sein du volume d'interaction, on observe une structure caractéristique « en boomerang » de spots de diffusion sur un plasma dense et chaud en son centre mais froid et peu dense sur ses bords. Ces qualificatifs n'ont bien entendu ici de sens que comparés relativement entre eux. Enfin, notons la détection à 532 nm d'un rayonnement très intense et composé du signal issu de la diffusion Rayleigh et de la diffusion Thomson ionique. L'intensité visuelle et la structuration particulière de cette zone (soulignée par des traits rouges pointillés sur l'image) constitue un excellent indicateur sur la performance de la génération du processus Thomson et peut être exploitée de façon à en déduire des paramètres physiques intéressant l'expansion fluide du plasma, comme nous le verrons très succinctement dans la suite de ce mémoire. Enfin, les « franges » spectrales, notées en bas de l'image pourraient s'apparenter à de la diffusion Raman des molécules de l'air ambiant.

Ce signal en notre possession, il est dès lors possible d'effectuer une comparaison entre le signal Thomson pratique et son parent théorique tel qu'il peut être généré à l'aide de codes numériques tels que celui décrit par Evans et Katzenstein [32]. Du meilleur ajustement théorique, on déduit la valeur de la densité (cm^{-3} ou m^{-3}) et de la température électronique (K ou eV). Dans le contour expérimental relatif à l'obtention du signal iCCD présenté auparavant, on trouve par exemple $n_e = 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-3}$ et $T_e = 33\,000 \text{ K}$. Nous reviendrons bientôt sur la question de la valeur inhabituellement élevée de la température relevée au centre du plasma. On peut dès lors entreprendre une étude en temps de la dynamique des paramètres (n_e , T_e) associés au plasma en se basant sur l'analyse de l'émissivité du cœur du panache d'ablation et sur l'interaction Thomson ayant lieu en ce point lors d'une excitation laser.

Un bref examen aux résultats indiqués par une imagerie (Figure 4.9) des zones fortement émissives du milieu nous permet de saisir la problématique du diagnostic Thomson sur les plasmas générés par laser.

Comme on peut le constater sur le graphique 4.10, l'émission propre du plasma induit par laser est caractérisée par une dynamique multi-échelle s'écoulant sur des temps très courts. Or si la caractérisation du plasma à des délais de l'ordre de la microseconde s'avère relativement aisée du fait de la très faible brillance du plasma à ces instants, il n'en est pas de même dans les premiers instants après l'ignition où la brillance de la radiation émise peut atteindre des facteurs 100 à 1000 fois supérieurs.

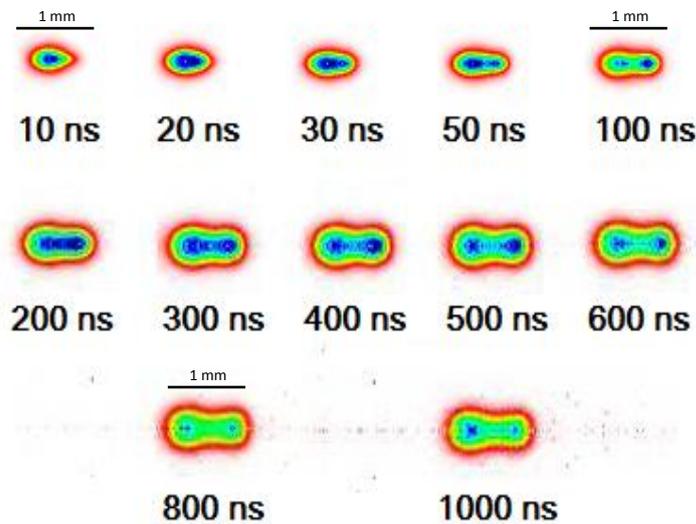


Figure 4.9 : Images du plasma d'air prises à différents délais avec des temps de pose de 10 ns (< 100 ns) et 25 ns (> 100 ns)

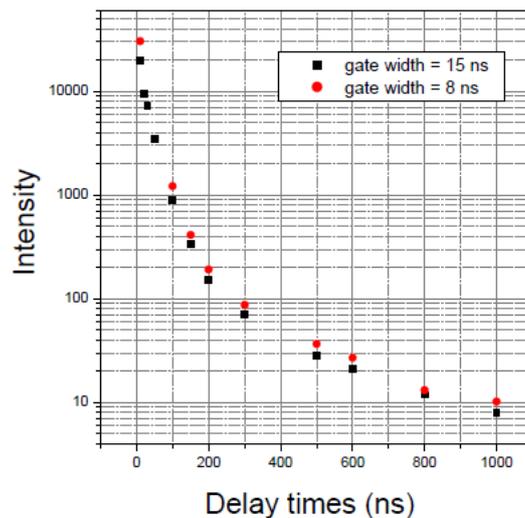


Figure 4.10 : Emissivité (u.a.) du plasma en fonction du temps telle que mesurée pour le pixel central qui compte à chaque délai parmi les plus intenses du plasma.

Dans ces conditions, le diagnostic Thomson devient très vite inefficace du fait d'un rapport signal/fond extrêmement défavorable à l'extraction d'une signature spectrale ne se distinguant du fond continu que par un apport surnuméraire très faible en photons. On constate en outre, que même si ce problème est plus aisé à manipuler, il devient de surcroît plus difficile de réaliser un diagnostic fiable et représentatif des paramètres locaux du plasma en raison de la taille du plasma, décroissante pour un délai pompe sonde décroissant, mais notablement du fait d'une fluctuation en position plus marquée pour les délais courts.

De façon accessoire, on note que l'émissivité du plasma n'est ni homogène ni caractérisable par une distribution spatiale monotone dans le sens longitudinal (correspondant à la direction suivie par le laser). Une distribution bimodale de l'intensité lumineuse a priori préjudiciable à l'utilisation de résultats intégrés de spectroscopie d'émission peut effectivement être constatée, plusieurs travaux ayant déjà fait état des conséquences sur l'analyse de ces distributions non triviales ([33], [34]).

Dans la continuité de ces considérations, on présente en Figure 4.11 les spectres de diffusion Thomson obtenus dans le cas d'un plasma d'air induit par laser.

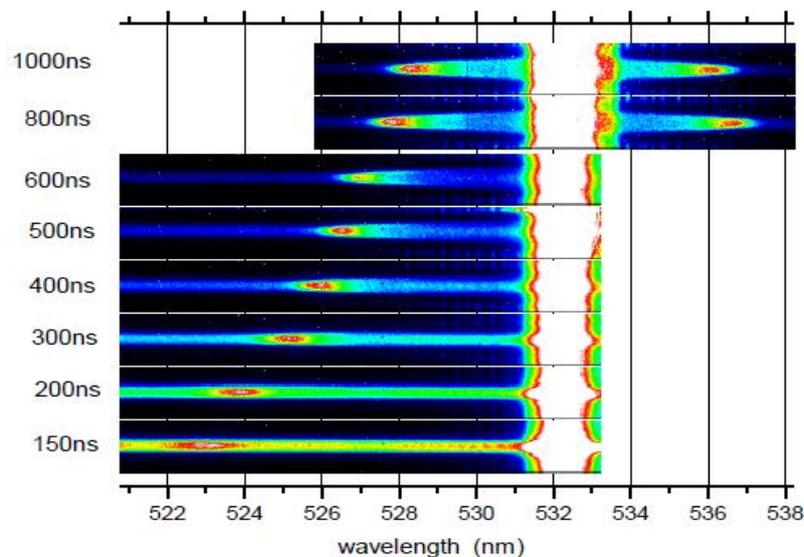


Figure 4.11 : Spectres de diffusion Thomson obtenus dans l'air à différents délais. On notera que ces derniers sont coupés volontairement pour les délais courts, mais que les spots symétriques de diffusion existent bel et bien. Nombre d'accumulations : 1000. Temps de porte : 15 ns.

On mesure bien lors du déchiffrement de ces résultats, toute la difficulté résidant dans le diagnostic Thomson d'un plasma LIBS aux instants suivant immédiatement la création du plasma par le pulse laser. En sus de l'élévation relative du niveau de fond continu clairement visible sur ces images, la pratique montre que l'élargissement du pic de diffusion, sous l'effet combiné de la haute température du milieu et de l'émergence de raies ioniques usuellement invisibles (O II à 520,66 nm notamment), amoindrit graduellement la qualité du diagnostic.

Sous réserve de prendre garde aux effets de chauffage du panache d'ablation (cf. la partie V de ce chapitre de thèse), on peut néanmoins extraire de ces spectres jusqu'à des instants de l'ordre de 150

ns après l'ionisation de la matière un relevé des valeurs prises par les paramètres physiques du plasma comme indiqué en Figure 4.12.

Les représentations graphiques de cette figure exhibent des décroissances rapides et monotones des variables physiques densité et température électronique, associées à des temps caractéristiques de décroissance τ_{dec} de l'ordre de 445 ns pour n_e et 590 ns dans le cas de T_e . Un aperçu théorique jeté sur ces grandeurs autorise en premier lieu à effectuer un premier examen grossier de l'influence du caractère transitoire de la source plasma sur la nature de son émission (cf. chapitre 3).

L'estimation de l'ordonnement entre les dynamiques fluide, d'excitation, et d'ionisation conduit à l'obtention de valeurs de l'ordre de 1-5 ns pour l'équilibre d'excitation (cas des transitions les plus intenses de N II – N III [35]) et l'application de la formule donnée par Ready pour la recombinaison à trois corps [36] permet de dériver un temps caractéristique de 25 ns pour l'équilibre d'ionisation, et ce de façon à peu près constante au fil du temps (avec néanmoins des espèces majoritaires de charges différentes, prises comme $Z=3$ aux temps courts et $Z=1$ à 1 μ s).

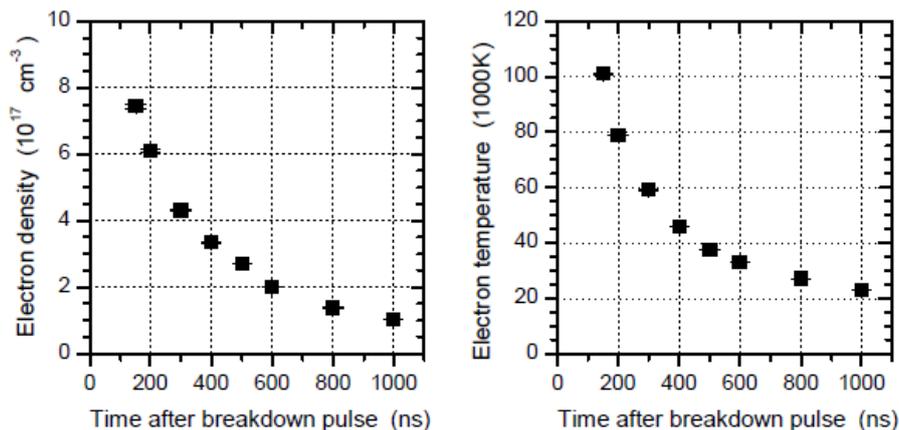


Figure 4.12 : Evolution de la densité électronique (gauche, en cm^{-3}) et de la température électronique du plasma (droite, en milliers de K) selon les données indiquées en Figure 4.11.

On se trouve donc dans un cas typique d'un plasma pour lequel la dynamique fluide ne possède a priori pas d'influence sur l'émission de ses éléments constitutifs en raison de leur adaptation quasi-instantanée aux variations macroscopiques du milieu.

b) Résultats dans l'argon – Comparaison avec une analyse OES

i) Résultats en imagerie et diffusion Thomson

Le plasma d'argon devant être aussi pur chimiquement que possible plusieurs précautions expérimentales ont été prises afin d'assurer ce fait. Outre un pompage plus important de la chambre à vide (durée de 30 min préalable à toute expérience) et l'imposition d'une légère surpression dans le réacteur avec la coulée d'un flux constant (2 l.min^{-1} d'argon pur), un grand soin a été pris dans la vérification de l'élimination la plus complète possible de toute trace d'air.

La spectroscopie d'émission optique est particulièrement adaptée pour répondre à cette exigence. L'étude d'un spectre d'émission atomique centré autour de 776 nm indiquant par ailleurs l'exaltation des raies d'Ar I à 772,38 – 772,42 nm et la disparition du triplet caractéristique de l'oxygène atomique autour des longueurs d'ondes de 777,19 – 777,42 – 777,54 nm, le diagnostic de conformité du milieu pour la réalisation de l'expérience était alors posé.

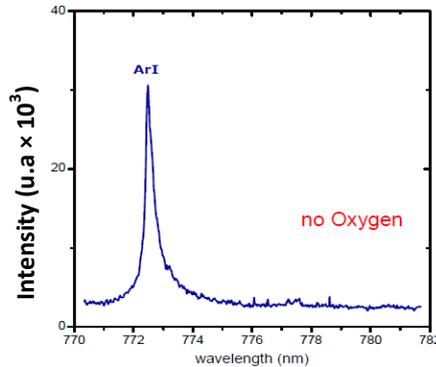


Figure 4.13 : Emissivité du plasma dans le proche infrarouge enregistrée à un délai de 500 ns pendant 1 μ s. On diagnostique la quasi-totale disparition de l'oxygène de l'air grâce à l'absence presque complète du triplet de l'oxygène entre 777 et 777,5 nm.

L'étude de la physique du plasma a à encore bénéficié de la triple combinaison de diagnostics d'imagerie, d'émission, et de diffusion Thomson. Cette dernière a néanmoins été portée jusqu'à des délais aussi importants que 10 μ s, de façon à étudier le régime post microseconde, usuellement considéré comme d'intérêt majeur pour des applications LIBS sans calibration.

Dans les conditions expérimentales énoncées précédemment, on représente en page suivante en Figure 4.14, l'issue de nos travaux de diagnostics. L'enregistrement des images du plasma est effectué par le biais du capteur iCCD avec un temps de porte de 25 ns avant 1 μ s, et de 50 ns ultérieurement. Cette valeur est de 8 ns pour l'enregistrement des spectres Thomson.

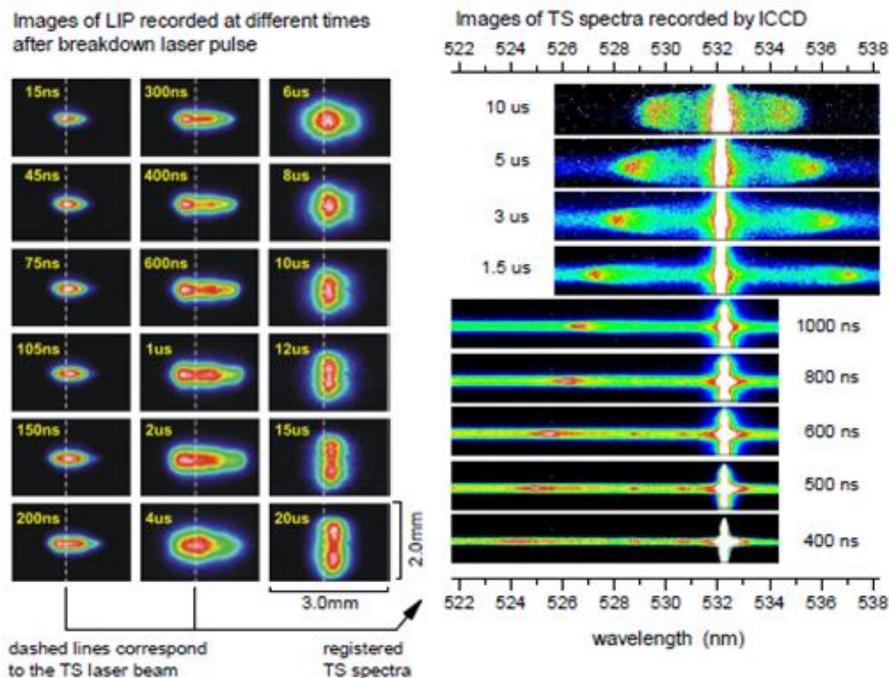


Figure 4.14 : Images du plasma enregistrées à différents délais (à gauche) pour des temps de pose de 25 ns ($< 1 \mu$ s) et de 50 ns ($> 1 \mu$ s). A droite les spectres de diffusion Thomson correspondant à différents délais sont enregistrés avec un temps de pose de 8 ns.

Le diagnostic d'imagerie fournit une somme d'informations qui peut s'avérer précieuse dans la maîtrise de l'émission du plasma, en particulier la mesure de l'évolution du volume du panache d'ablation. On notera que les pointillés blancs présents dans la partie gauche de Figure 4.14, correspondent à l'endroit d'interaction laser de sonde – plasma.

Celui-ci est pris comme égal au volume d'un ellipsoïde de révolution $V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot A \cdot B^2$ où A est le grand axe de l'ellipsoïde (ici en mm) et B le petit axe de l'ellipsoïde (en mm) et son évolution est indiquée sous la forme des deux graphiques exposés en Figure 4.15.

Premier constat intéressant, l'évolution temporelle aux temps courts ($t < 1 \mu\text{s}$) **du volume de la plume** semble obéir de façon remarquable à une loi de puissance en $t^{2/5}$ très similaire à la loi de Sedov-Taylor régissant la position radiale d'une onde de choc créée par un écoulement auto-semblable [37]. Ce modèle originellement appliqué dans la prédiction de données d'expériences ayant trait à la physique des explosions, s'est vu dernièrement appliqué avec succès dans le domaine des ondes de choc parcourant les milieux de haute température initiés par laser ([38], [39]).

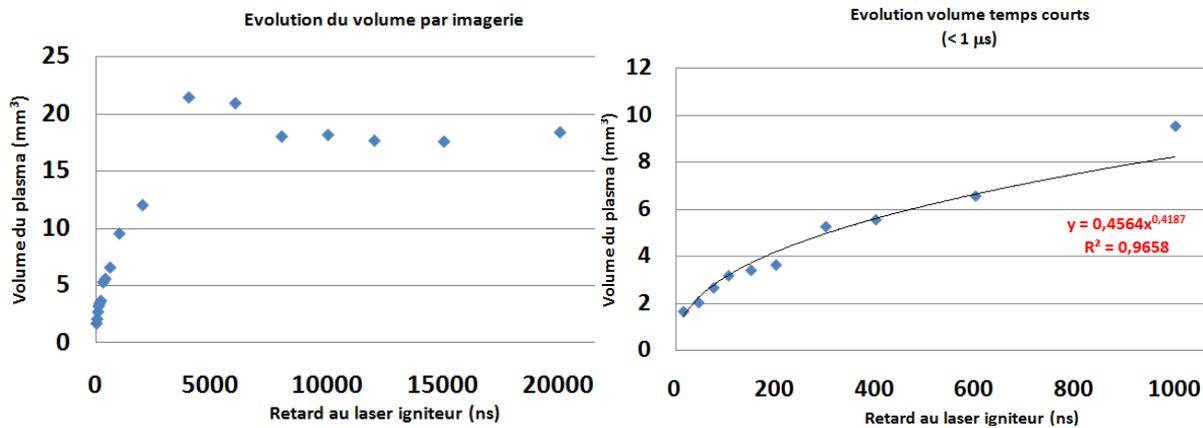


Figure 4.15 : Evolution du plasma au cours du temps avec le comportement complet à gauche, et un zoom sur la première microseconde de la dynamique à droite.

Le formalisme de Sedov-Taylor étant valable dans le cadre de chocs générés à partir d'un milieu initialement ponctuel et au centre du référentiel d'étude, il convient de ne pas confondre strictement cette évolution en volume avec une loi en position. Toutefois, si cette loi d'échelle se vérifiait comme extensible à d'autres cas d'évolution fluide de plasmas LIBS, elle pourrait s'avérer précieuse de par sa capacité à relier l'énergie déposée dans le milieu par le laser et le volume du plasma obtenu.

Cette constatation étant dépendante de la dynamique d'expansion du plasma, on peut tenter d'en extraire des informations supplémentaires à ce sujet. On observe notamment une dissymétrie de comportements dans cette dynamique sous la forme du développement plus rapide du plasma dans le sens d'évolution du laser. Cette caractéristique de l'expansion du milieu est généralement attribuée à la prédominance aux temps courts d'un mécanisme de focalisation du faisceau laser par le plasma engendrant ainsi de proche en proche des avancées dans l'extension spatiale du système [40]. Cet effet d'auto focalisation est cependant en compétition avec les mécanismes d'absorption et de réflexion du laser, et il arrive souvent qu'au contraire l'expansion vers l'arrière (i.e vers la lentille de focalisation) soit observée en raison de ces mécanismes (voir plus bas).

Il est de plus remarquable de constater la saturation du volume du panache aux instants postérieurs à 4 μs , laquelle s'accompagne toutefois de façon nettement visible sur la Figure 4.14 présentée ci-dessus d'une inversion de morphologie. Ainsi si dans nos conditions expérimentales l'état fluide quasi-statique du plasma semble tout à fait propice à la réalisation d'expériences d'émission optique répétées de par l'arrêt de l'expansion du milieu, il faut néanmoins prendre garde, dans la continuité des remarques émises dans le cas de l'air, à ne pas intégrer trop longtemps l'émission du milieu en raison de possibles effets émissifs induits par le renversement de symétrie dans la morphologie du milieu [38].

Les figures de diffusion Thomson révèlent quelques dissemblances relativement à celles produites par une diffusion dans l'air. Premièrement le plasma généré est bien plus brillant que dans le cas précédent, ce qui a limité l'étude des spots électroniques à des temps postérieurs à 400 ns. Des résultats peuvent être obtenus pour des délais plus courts ($t > 200$ ns), mais ces derniers affublés d'incertitudes pratiques très importantes ne peuvent être considérés qu'avec précaution et n'ont pas vocation à l'heure actuelle à être comparés avec des résultats d'OES. On remarque également à mesure que l'on se rapproche temporellement de l'instant de claquage, l'apparition de raies ioniques pouvant perturber considérablement la performance du diagnostic. Ce point sera plus largement abordé dans la section suivant immédiatement la restitution de nos conclusions.

Ces observations préliminaires établies, les paramètres plasma découlant du traitement des spectres de diffusion par ajustement spectral à un spectre théorique synthétisé à l'aide du programme détaillé dans les travaux d'Evans et Katzenstein [32] sont restitués de façon graphique en Figure 4.16 ci-dessous.

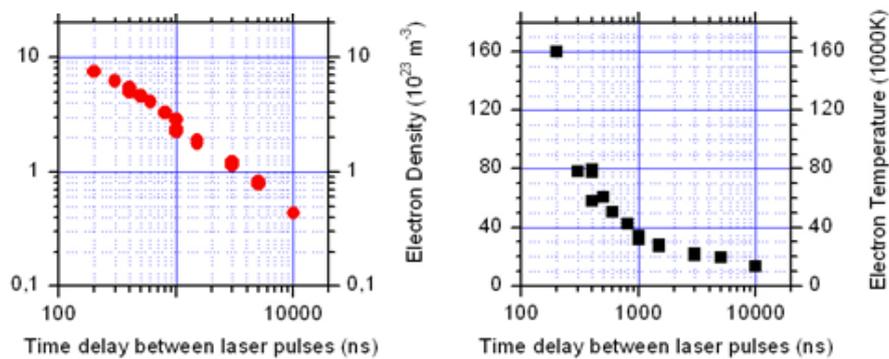


Figure 4.16 : Evolution de la densité électronique (gauche, en m^{-3}) et de la température électronique du plasma d'argon (droite, en milliers de K) selon les données indiquées en Figure 4.15.

On constate premièrement que le plasma d'argon induit par laser semble plus chaud et plus dense que son homologue généré à partir d'air, ce qui explique l'importance plus grande jouée par le Bremsstrahlung sur les performances du diagnostic. On notera que cette observation est confirmée par la pratique de nombreux groupes de recherche en spectrochimie pour lesquels l'emploi de gaz nobles comme vecteurs est un bon moyen d'augmenter le signal analytique des éléments contenus dans le plasma ([41], [42]).

Les temps caractéristiques de décroissance des paramètres plasma sont de 725 ns pour n_e et de 600 ns pour T_e . Si ce dernier temps caractéristique concernant la densité électronique est substantiellement supérieur au chiffre trouvé dans le cas de l'air, cela est le fruit de la masse volumique supérieure de l'argon²³ qui ralentit plus efficacement l'expansion supersonique du plasma

²³ 1,65 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ à 1,013 bar et 294,15 K pour l'argon, contre 1,2 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'air dans les mêmes conditions. [43]

que l'air ambiant. En revanche la très grande similarité des taux de décroissance des températures électroniques du plasma peut laisser supposer que ce dernier est peu dépendant de la composition élémentaire du milieu. La possible dépendance de cette grandeur vis-à-vis de la fluence laser générant le plasma peut constituer une première tentative d'explication pour éclaircir ce fait. Cela en raison de la constance de la fluence dans notre protocole de manipulation, et en vertu de la nette dépendance mise à jour par Sirven et al. [44] liant le temps de décroissance caractéristique de l'émission de raies (dépendant des populations des niveaux excités, elles mêmes influencées par la température du milieu) et cette dernière grandeur.

j) Analyse par émission optique du panache :

Tout l'intérêt de ce montage couplant diffusion Thomson et spectroscopie LIBS tient dans la comparaison qui peut être effectuée entre la température des électrons T_e fournie par la première méthode, et la température d'excitation T_{exc} trouvée grâce à la seconde.

Pour ce faire l'émission du plasma caractéristique de raies d'émission d'argon II comprises entre 372 nm et 485 nm à été collectée grâce au dispositif optique de la voie dite d'OES/LIBS et décrit en Figure 4.5. L'enregistrement des spectres s'est fait à l'aide d'un spectromètre Acton Pro 2750 de Princeton Instruments dont on utilisait le réseau de 1200 traits/mm couplé à une iCCD. Nous avons pu exploiter des délais successifs de 500, 800 et 1 μ s avec des temps d'intégration de 25 ns.

Le rayonnement intégré spatialement de la portion du plasma examinée émanait exclusivement de la portion la plus émissive du milieu repérée en position à chaque instant par des pointillés blancs en Figure 4.14. Ce dernier avant d'être exploité à subi une soustraction du bruit émanant du capteur, puis une inversion d'Abel de manière à extraire les émissivités locales du milieu qui seules peuvent être en toute rigueur intégrées dans des graphes de Boltzmann de manière à dériver la valeur locale de T_{exc} au sein du milieu [45]. On trouve un exemple d'un tel traitement en Figure 4.17 ci-dessous.

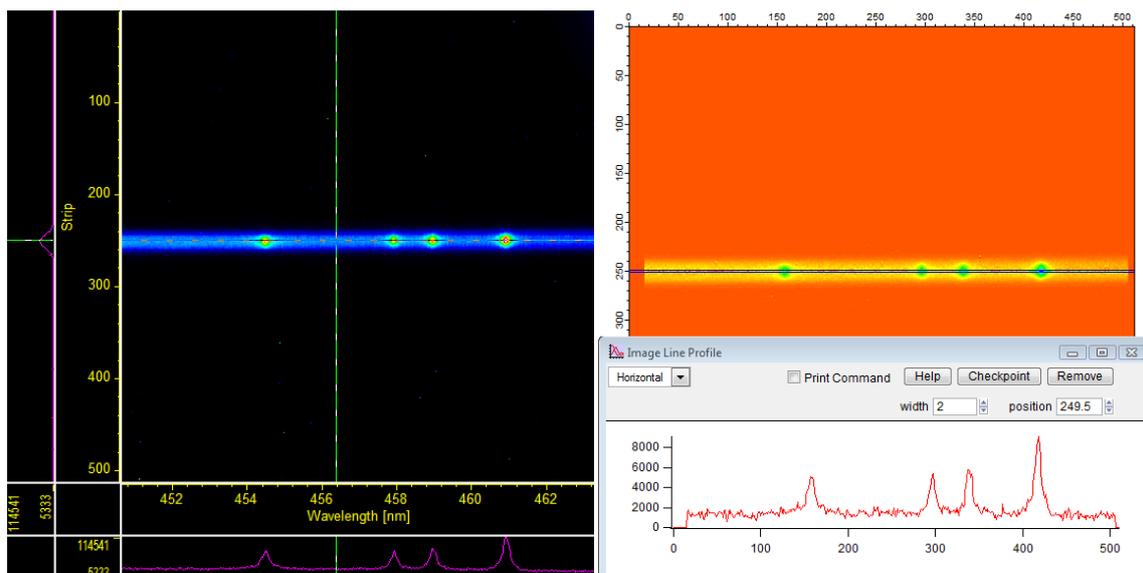


Figure 4.17 : Exemple de spectre brut (à gauche) enregistré pour un délai de 500 ns et un temps de pose de 25 ns avec le logiciel Winspec, les coupes longitudinales et transversales indiquées en bas et sur le côté se faisant le long du repère vert. A droite : Spectre identique obtenu après inversion d'Abel. On a en abscisse et ordonnée le numéro de pixel sur le capteur iCCD. Un exemple de spectre émis par la zone centrale du plasma est indiqué.

La Figure 4.17 révèle malheureusement pourquoi il nous a été impossible d’exploiter des spectres à des délais d’acquisition supérieurs à un délai de 1 μ s. Si on compare le rapport signal sur fond du spectre de gauche avec celui du spectre obtenu après l’inversion d’Abel, on note que celui-ci chute depuis une valeur de plus de 20 (pour la raie intense à 461 nm) vers une valeur de seulement 3. Comme nous notons également une diminution concomitante du rapport signal sur bruit du signal, on aboutit à la constatation (faite après coup) que la procédure de collecte du signal se doit d’être beaucoup plus longue **pour notre configuration expérimentale** pour des délais supérieurs à la microseconde, de façon à aboutir à des spectres exploitables.

On peut néanmoins extraire des valeurs de température d’excitation de graphes de Boltzmann à l’aide des émissivités locales des raies ioniques de l’argon détaillés dans le tableau 4.1 ci-dessous. La fonction réponse de la chaîne LIBS n’étant pas homogène pour toutes les longueurs d’onde utilisées, nous avons pris soin au préalable d’étalonner en intensité l’expérience sur tout l’intervalle spectral concerné par l’expérience à l’aide d’une lampe de calibration deutérium-halogène.

On obtient dans le cas de l’émission d’un plasma d’argon 500 ns après sa création, les graphiques présentés en Figure 4.18. On constate très vite qu’un certain nombre de transitions issues de niveaux excités « bas en énergie » par comparaison aux autres niveaux de la structure [35] semblent être auto-absorbées et dévoilent des intensités plus basses qu’elles ne devraient l’exhiber si le plasma était parfaitement transparent à ces radiations. N’ayant pu par manque de temps réaliser l’expérience du miroir [46] afin d’évaluer si cette auto-absorption était potentiellement corrigeable, nous nous sommes contentés de les écarter du calcul de T_{exc} . Ce traitement semble justifié quand on sait que ces transitions semblent impactées par ce phénomène à tous les instants concernés par notre analyse. A 1 μ s, seules trois transitions semblent encore exploitables.

Tableau 4-1 : Paramètres atomiques liés aux raies d’Ar II exploitées dans cette étude de spectroscopie d’émission optique. Tous sont tirés de la référence [35]. Les étoiles rouges signalent les raies qui semblent constamment souffrir d’auto-absorption, les vertes celles qui semblent a priori épargnées par ce phénomène.

| Longueur d’onde (nm) | $g_k \cdot A_{ki}$ (s^{-1}) | Position en énergie du niveau haut (eV) | Position en énergie du niveau bas (eV) | Précision |
|----------------------|---------------------------------|---|--|-----------|
| 372,93 | $1,92 \times 10^8$ | 19,967 | 16,64 | B |
| 401,385 | $8,4 \times 10^7$ | 19,4945 | 16,41* | A |
| 404,289 | $1,62 \times 10^8$ | 21,4924 | 18,43 | B |
| 407,2 | $3,5 \times 10^8$ | 21,498 | 18,45* | B |
| 410,391 | $7,2 \times 10^8$ | 22,514 | 19,49 | D |
| 440,09 | $1,82 \times 10^8$ | 19,223 | 16,41* | B |
| 454,505 | $1,88 \times 10^8$ | 19,867 | 17,14* | B |
| 460,956 | $6,31 \times 10^8$ | 21,143 | 18,45* | A |
| 480,602 | $4,68 \times 10^8$ | 19,223 | 16,64 | A |
| 484,781 | $1,70 \times 10^8$ | 19,305 | 16,75* | B |

Même si ce désagrément ne rend pas l’analyse aussi satisfaisante qu’elle le devrait, l’augmentation du degré d’auto-absorption du plasma n’est pas étonnant car déjà signalé en LIBS [46], ce qui peut se comprendre intuitivement car, à mesure que la température du milieu baisse, même si les particules lourdes de celui-ci ne suivent pas totalement une loi de Maxwell-Boltzmann, on incline à penser que les populations des niveaux peu excités des atomes et ions voient leur populations augmentées, ce qui exacerbe le phénomène d’auto-absorption (cf. chapitre 3 pour plus de détails).

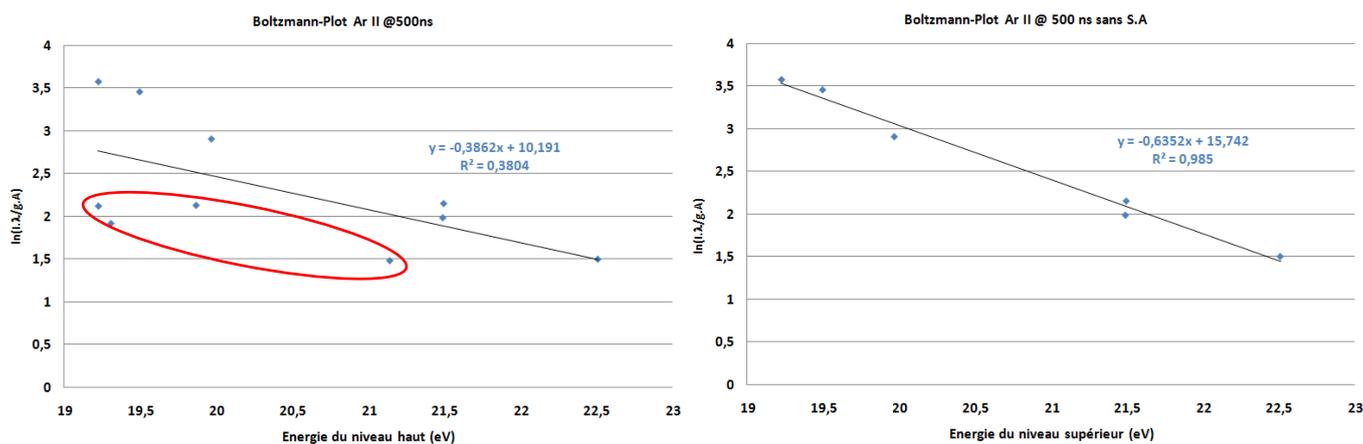


Figure 4.18 : Graphes de Boltzmann réalisés à un délai de 500 ns après le passage du laser créant le plasma. On a entouré à gauche en rouge les transitions vraisemblablement auto-absorbées, et à droite le même graphique dans lequel ces transitions problématiques sont enlevées.

On trouve finalement bien une baisse de la température d'excitation du plasma, depuis 18300 K environ à 500 ns, jusqu'à 13700 K à 800 ns, et finalement 11430 K à 1 μ s. Il suffit de jeter un coup d'œil aux résultats exhibés par les résultats de diffusion Thomson (Figure 4.16) pour reconnaître qu'une grande différence existe entre ces deux tendances. Il convient dès lors de lui trouver une explication. Nous commencerons cependant tout d'abord par revenir sur le cas du plasma d'air afin de mettre en perspective nos résultats en regard des publications déjà rapportées sur le sujet.

IV) Discussion des résultats expérimentaux

a) Cas du plasma d'air

L'examen des densités électroniques générées dans le panache d'ablation nous amène en revanche à constater que le plasma possède de grandes chances d'être hors ETL dès 500 ns de délai relativement à la génération du milieu. Si l'on applique le critère de Mac Whirter (équation (33) rapportée dans le chapitre 3) aux valeurs en n_e et T_e ici rapportées en Figure 4.19 pour les transitions optiques les plus larges de l'azote neutre ($2s^22p^3 - 2s^22p^2(^3P)3s$; 10,4 eV) et de l'azote une fois ionisée ($2s^22p^2 - 2s2p^3$; 11,3 eV), il est possible de prédire les densités minimales requises pour l'imposition de l'ETL. On peut constater qu'il existe un facteur minimal de 2, augmentant au fil du temps, entre ces dernières et celles dérivées par le biais de la diffusion Thomson. Même si comme indiqué au chapitre précédent il convient de prendre garde aux prévisions fournies par le critère de Mac Whirter, il est indéniable de constater que les conditions physiques à l'œuvre dans nos conditions expérimentales semblent a fortiori peu favorables à l'imposition d'un ETL, tout du moins complet.

D'un point de vue pratique, une dérivation importante peut découler de la caractérisation des constantes de temps associées à l'évolution du plasma. En effet, on peut s'autoriser à envisager l'utilisation d'une telle évaluation comme aide au paramétrage temporel d'expériences d'émission

optique basées sur l'accumulation temporelle d'un signal LIBS. Dans le cas présent, on conçoit ainsi assez bien que la prédiction des paramètres physiques (n_e , T_e) du plasma issue d'une expérience d'OES tirant profit d'un spectre accumulé sur une durée équivalente à τ_{dec} le temps caractéristique de décroissance des paramètres du plasma (ici par exemple n_e), sera moins performante (cf. chapitre 3) que celle faisant usage du fruit d'une exposition moindre du capteur. Si on considère raisonnablement que cette dernière ne peut excéder $\tau_{gate} \leq \tau_{dec}/10$, on peut par la suite espérer mener des mesures d'émission optique performantes pour $\tau_{gate} \leq 50$ ns. Nous avons néanmoins vu auparavant que cette condition est nécessaire mais non suffisante.

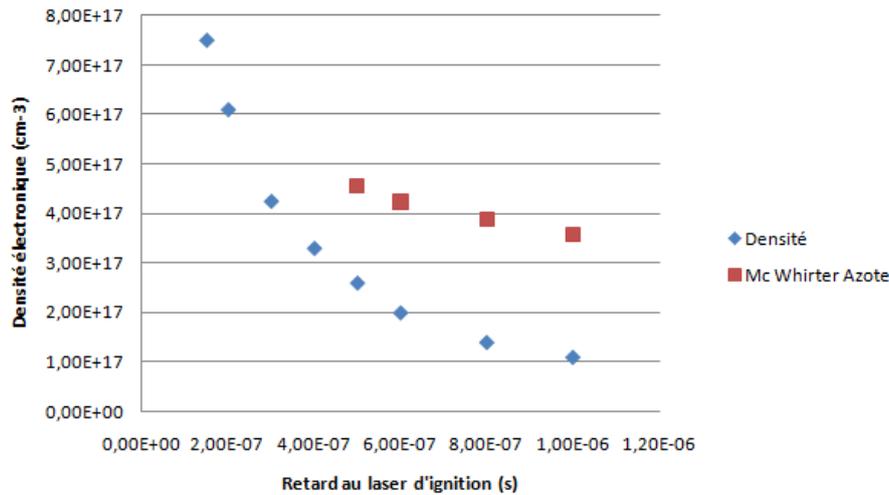


Figure 4.19 : Evolution de la densité électronique du plasma durant la première microseconde d'expansion, comparée à la densité critique prévue par le critère de Mac Whirter.

La comparaison de ces données avec des publications menées dans des conditions similaires sur des plasmas d'air révèle des conclusions intéressantes. Parmi le grand nombre de publications dévolues au sujet de la LIBS dans l'air à pression ambiante, on peut trouver plusieurs types de travaux. Nous en choisisons trois représentatifs de cet ensemble de résultats focalisés sur un plasma uniquement généré à partir de ce milieu : un travail d'interférométrie mené par Zhang et al. [10], une étude combinant ombroscopie, interférométrie et émission optique de Thiyagarajan et Scharer [47], et une étude d'OES mené par Yalcin et al. [48].

Dans le travail publié par Zhang et al., un plasma est généré dans l'air à pression atmosphérique par le biais d'une impulsion laser provenant d'un laser Nd:YAG opérant à 1064 nm (7 ns, 50 mJ/impulsion) focalisée par l'intermédiaire d'une lentille de longueur focale de 60 cm, pour une fluence laser au point focal d'environ 15 J.cm⁻². Ce milieu est placé sur une des deux voies d'un montage de type interféromètre de Mach-Zehnder à 532 nm dont les impulsions sont ensuite mélangées en sortie d'expérience. La figure d'interférence créée par le déphasage relatif d'un bras par rapport à l'autre est ensuite projetée sur les pixels d'un capteur iCCD muni d'un filtre passe-bande de 1 nm centré autour de 532 nm placé de façon à intégrer le moins d'émission continue issue du plasma. La densité électronique du plasma est déduite du décalage des franges d'interférence relativement à leur position initiale dans le milieu ambiant entourant le milieu plasmatisé. Le but des auteurs étant d'explorer la physique des phases initiales du plasma, seules des mesures comprises entre des délais de 18 et 100 ns ont été présentées dans cette publication,

ces dernières décroissant d'une valeur moyenne de $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pour atteindre $3,5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Les auteurs soulignent en outre qu'il leur a été impossible de sonder plus avant le milieu en raison de sa grande opacité au rayonnement dans les toutes premières ns suivant le claquage. Au-delà des valeurs élevées qui fournissent une idée des ordres de grandeur égalés par la densité du milieu lors de la création du panache, il est remarquable de constater que seule la densité électronique de la plume peut être dérivée par ce diagnostic. Ce dernier ne peut d'ailleurs être appliqué de façon simple que dans le cas de plasmas de forte densité ($n_e > 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) pour lesquels la contribution des particules lourdes (utilisant de nombreux paramètres empiriques) peut être négligée, et ne peut pas donc pas être étendu à l'étude de toute la durée de vie du plasma, même s'il fournit des informations intéressantes concernant les tous premiers instants de la formation du milieu.

La contribution de Thiyagarajan et Scharer [47] sur le sujet peut elle aussi nous amener à émettre des comparaisons intéressantes concernant nos résultats. Dans cette étude trois diagnostics peuvent être mis en œuvre pour étudier les caractéristiques d'un plasma généré à l'air libre via la concentration d'une impulsion délivrée par un laser excimère ArF à 193 nm (20 ns FWHM, 135 mJ par impulsion) par l'intermédiaire d'un objectif de longueur focale de 2 cm. Deux autres lasers de sonde (He:Ne à 632,8 nm et Nd : YAG doublé à 532 nm) opérant à des puissances modestes de 5 mW sont utilisés pour des diagnostics d'ombroscopie ou d'interférométrie à deux couleurs montée sur un schéma de Mach-Zehnder. Le diagnostic d'ombroscopie permet de déduire la vitesse de propagation de l'onde de choc induite par l'ignition du milieu et de déterminer par le truchement de tabulations répertoriées par Zel'Dovich et Raizer la température électronique du gaz adjacent à celle-ci [37]. L'émission du plasma est quant à elle collectée de façon intégrée via un montage couplant une lentille f/10 et une fibre optique menant à un spectromètre possédant un réseau de 2400 traits par millimètre. L'analyse du spectre se fait entre 364 et 383 nm, région spectrale où apparaissent les signaux caractéristiques de bandes rovibrationnelles des molécules de N_2 et O_2 permettant de dériver les valeurs des températures vibrationnelle $T_{\text{vibr.}}$ et rotationnelle $T_{\text{rot.}}$ des molécules de N_2 . L'analyse des résultats indique une décroissance extrêmement rapide des paramètres plasmas n_e et T_e que l'on pourrait relier à une irradiance très importante d'environ $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ délivrée au milieu. Ce constat est particulièrement criant en ce qui concerne la température dérivée de l'onde de choc qui atteint la bagatelle de 25 eV après 10 ns, mais ne représente déjà plus que 1 eV après 200 ns, 0,2 eV à 1 μs puis finalement 0,04 eV à 10 μs ! La densité électronique du milieu déterminée par interférométrie à deux photons se situe quant à elle autour de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ à 1 μs de décalage temporel. Cette valeur relativement faible s'explique par l'utilisation d'un laser excitateur émettant une longueur d'onde faisant partie du domaine des UV, ces longueurs d'onde étant notoirement connues comme pourvoyeuses de conditions physiques moins favorables à la génération d'électrons par impact lors de la formation du milieu [49]. A l'image de cette constatation on peut là encore convenir de ne pas exclusivement s'arrêter aux valeurs brutes caractérisant le plasma, ces dernières sont en effet fortement dépendantes du paramétrage de l'ablation (cf. chapitre 1 à ce sujet). Néanmoins l'atteinte de températures supérieures à 10 eV au sein du panache à des temps courts semble confirmer l'ordre de grandeur diagnostiqué pour la température électronique à l'aide de diagnostic Thomson, les auteurs de cette étude mentionnant par ailleurs l'existence de fortes convergences entre leurs conclusions et celles issues de diagnostics conduits sur des plasmas d'air générés à des longueurs d'onde plus grandes.

Il n'est donc pas anodin d'émettre ce constat, d'autant plus qu'il permet d'apporter un contrepoint enrichissant relativement aux données collectées grâce aux méthodes d'émission optique. A cette intention, on peut citer les mesures effectuées par Yalcin et al. [48] concernant des plasmas créés dans l'air à pression atmosphérique par la focalisation d'un faisceau laser à 532 nm (10-13 ns, 40-130 mJ par impulsion) par une lentille de longueur focale $f = 10$ cm. Cette publication met l'accent sur l'analyse spectroscopique de l'émission optique du plasma et utilise de façon massive les diagrammes de Saha-Boltzmann et de Boltzmann de manière à en déduire la valeur de la température d'excitation du plasma. Les auteurs tirent de leur analyse des mesures de température très similaires quelle que soit l'irradiance imposée au point focal (allant de 5×10^{11} à $1,5 \times 10^{12}$ W.cm⁻²). On les reproduit dans le graphique 4.20 indiquant les températures d'excitation obtenues par plan de Saha-Boltzmann faisant usage de raies atomiques et ioniques de l'azote et reproduit ci-dessous.

La comparaison des deux bilans expérimentaux fruits de conditions pratiques très similaires dévoile comme une évidence la présence d'un fort décalage aux temps courts dans les températures relevées. Il est particulièrement intéressant de noter que cette remarque s'intègre dans un contexte de sous évaluation de T_e suspectée par Yalcin et al. dans leur travail (selon eux pour des délais inférieurs à la μ s) et souligné dans les cas de plasmas induits par laser sur des cibles solides [50]. Cette dernière équipe interprète cette possible déviation comme un résidu d'effets de non ETL dans les populations des niveaux excités tandis que Yalcin et al. inclinent à penser que cet effet serait plutôt dû à des interférences indésirables ainsi qu'à la prise en compte de raies exhibant un faible rapport signal sur bruit.

Cette question n'a malheureusement pas encore été tranchée à l'heure actuelle à notre connaissance dans le cas de l'air, en raison de la variété des traitements de données spectrales possibles et de la complexité du milieu pouvant donner naissance à une quantité de processus physico-chimiques au sein du milieu d'ablation. On peut néanmoins trouver des pistes pour étayer notre réflexion sur le sujet dans les expériences comparatives précédemment évoquées et menées par Thiyagarajan et Scharer [47]. Les mesures d'émission moléculaire conduites dans ce papier permettent de constater une décroissance similaire des températures $T_{\text{vibr.}}$ et $T_{\text{rot.}}$ depuis 35 000 K à un délai de 45 ns jusqu'à environ 2500 K à un délai de 800 ns.

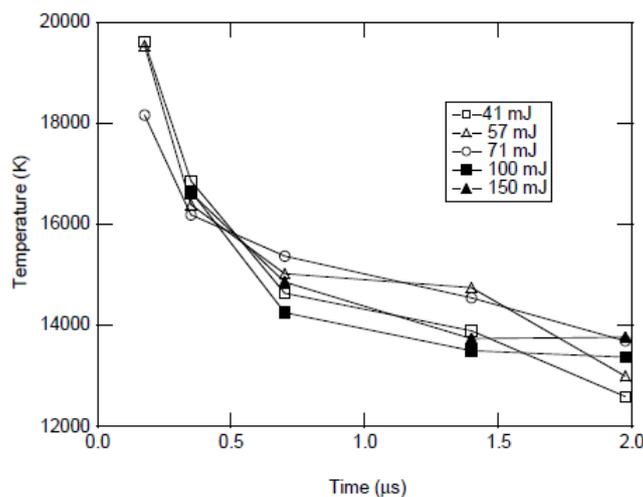


Figure 4.20 : Evolution rapportée dans [48] de la température d'un plasma d'air généré par des impulsions laser à 532 nm de diverses énergies.

Au-delà de cette étape, les évolutions de ces deux grandeurs divergent pour aboutir à un plasma échappant à l'ETL selon les auteurs. De façon plus marquante pour la question qui nous est posée, on remarque qu'avant l'atteinte de cette limite en temps les températures moléculaires diffèrent d'un facteur pouvant monter à plus de 3 en regard de la température démontrée par l'évolution de l'onde de choc créée par le plasma. Cette comparaison se trouve justifiée par le fait qu'avant 800 ns, l'onde de propagation du gaz ionisé dans le milieu environnant ne s'est pas encore détachée du corps du plasma. La détermination de la température du milieu se faisant par le biais d'un très bon accord entre un spectre expérimental de bande moléculaire et son pendant modélisé à l'aide d'un modèle de spectroscopie, il semble difficile dans cette configuration d'invoquer un problème de post traitement dans la dérivation des paramètres du plasma.

Deux remarques que l'on peut émettre au vu des travaux effectués peuvent malheureusement contribuer à entretenir un certain flou au sujet des différents écarts en température relevés au sein des plasmas induits par laser. En premier lieu, de nombreuses publications traitant de ces aspects utilisent une détection intégrée de la radiation du plasma, à l'image de la contribution de Thiyagarajan et Scharer. En raison de divers handicaps de cette configuration expérimentale, déjà mentionnés dans ce manuscrit (cf. par exemple au chapitre 3), celle-ci ne peut raisonnablement être préconisée pour un travail comparatif entre l'OES et un autre diagnostic. En second lieu, la mesure de la température électronique du plasma ne peut pas strictement parlant être restituée par la mesure de la température associée au milieu situé juste derrière l'onde de choc en raison de la non prise en compte du phénomène de transport thermique diffusif électronique qui homogénéise la température du milieu. Cette mesure peut donc tendre à surestimer partiellement la température électronique du plasma.

b) Analyse des résultats obtenus dans l'argon

C'est une réponse plus détaillée aux problématiques soulevées par ce chapitre qui a sous-tendu l'usage d'un milieu plus favorable au déroulement d'une expérience d'émission optique. L'argon étant un gaz très bien connu d'intérêt spectrochimique (y compris en LIBS, voir par ailleurs [42]), celui-ci est rapidement apparu comme un élément de choix pour la poursuite de nos investigations. Selon un schéma similaire à celui employé dans le cas d'un plasma créé à partir d'air, on peut s'interroger d'ores et déjà sur le degré d'existence d'une situation d'ETL. Le critère de Mac Whirter appliqué aux premières transitions résonnantes de Ar I ($3s^23p^6 - 3s^23p^5(^2P_{3/2})4s$; 11,62 eV) et Ar II ($3s^23p^5 - 3s3p^6$; 13,48 eV) indique l'existence d'un facteur parfois proche de 10 entre la densité théoriquement nécessaire pour l'atteinte de l'ETL et celle effectivement constatée au sein du plasma. Une situation éloignée de l'équilibre thermodynamique semble donc prévaloir au sein du plasma. On représente dans le graphique 4.21 (page suivante) une illustration de ce fait, identique de son principe à la Figure 4.19.

Avant d'examiner plus avant les résultats issus d'une analyse par émission optique, il est nécessaire de répertorier ce qui paraît être à l'heure actuelle l'état d'avancement de la recherche menée sur le diagnostic de l'état thermodynamique des plasmas LIBS d'argon. Plusieurs études dédiées à cette thématique seront abordées afin de nourrir notre réflexion ([51], [52], [53]).

Le travail conduit dans la publication de Harilal [51] est probablement le plus représentatif des pratiques expérimentales retrouvées dans la littérature. Un plasma d'argon est créé par la focalisation d'une impulsion de 100 mJ issue d'un laser Nd : YAG doublé à 532 nm (8 ns FWHM) par l'intermédiaire d'une lentille de focale 7,5 cm dans une chambre contenant le gaz à pression atmosphérique. La lumière émanant du plasma est alors récoltée par un système imageur à deux lentilles, et projetée dans le plan image d'un spectromètre de Czerny-Turner à réseau (2400 traits par

mm). L'émission ionique de raies d'Ar II entre 385,1 nm et 484,8 nm est alors analysée en vue d'extraire par la méthode des graphiques de Boltzmann la valeur de la température d'excitation. En sus de cet équipement une caméra intensifiée placée sur le côté de la chambre permettait de récolter durant de brèves tranches de temps l'image du plasma.

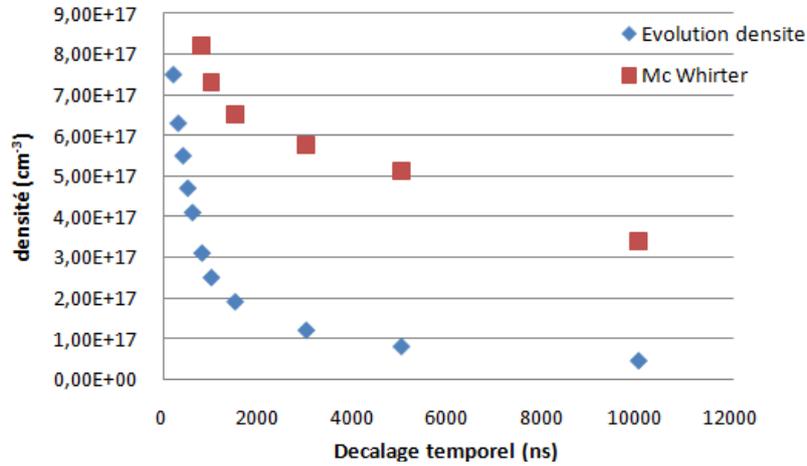


Figure 4.21 : Evolution de la densité électronique du plasma d'argon durant toute sa durée d'émission, comparée à la densité critique prévue par le critère de Mac Whirter.

Dans ce contexte de forte focalisation de l'impulsion laser ($I_{Laser} \gg 1 \text{ GW.cm}^{-2}$), l'auteur constate la prédominance d'un mécanisme d'expansion du plasma essentiellement porté vers l'arrière en raison d'une très forte absorption de l'onde électromagnétique dans le milieu ionisé et chauffant efficacement les couches de gaz environnantes situées en amont du plasma, tandis que l'écrantage créé par le milieu plasmatique déjà présent réduit l'efficacité de chauffe des couches situées en aval. En revanche comme constaté dans notre étude, il est également fait état d'un milieu à brillance à fort caractère transitoire, laquelle passe par deux ordres de grandeur en 1 μs .

Le spectre des transitions ioniques de l'argon est analysé de façon intégrée en espace par le biais d'un diagramme de Boltzmann regroupant des raies dont les niveaux hauts se situent entre 19,22 et 24,28 eV relativement à l'énergie du fondamental. Les températures dérivées de l'analyse s'échelonnent entre 3,1 eV pour un décalage temporel de 50 ns et 1,5 eV à 450 ns tandis que la densité du plasma, fruit de l'analyse de l'élargissement Stark de la raie d'Ar II à 480,6 nm atteste de valeurs comprises entre 10^{19} cm^{-3} et $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ces températures très légèrement supérieures à celles obtenues dans le cadre d'un plasma d'air ne s'accompagnent cependant pas d'une mise en garde concernant une éventuelle sous estimation de ces dernières, comme dans l'œuvre de Yalcin par exemple [48]. Comme le cas du travail précité, il semble difficile de réconcilier les valeurs de températures électroniques dérivées dans notre expérience de diffusion Thomson, et celles présentées dans la publication de Harilal.

Dans la publication de Longenecker et al., les auteurs utilisent une combinaison de diagnostics mêlant la diffusion Rayleigh et l'émission optique pour établir les paramètres physiques du plasma. Ce dernier est généré dans une atmosphère d'argon, azote, ou du gaz issu du mélange à égalité de ces composés. Pour cela, une irradiane théorique de 100 GW.cm^{-2} est imposée par le biais d'un laser Nd : YAG délivrant 250 mJ par impulsion (20 ns FWHM) et focalisé au moyen d'un achromat de distance focale 10 cm. L'émission et la diffusion Rayleigh sont par la suite analysées pour des délais

compris entre 60 et 140 μs à l'aide d'un spectromètre optique (OMA) muni d'une matrice linéaire à diodes (LDA) pouvant fonctionner un mode spectroscopique ou spatial.

L'imagerie du plasma peut alors être effectuée en interpolant les résultats obtenus pour des tranches de plasma positionnées différemment le long de l'axe de propagation du faisceau incident. L'évolution du plasma est alors très similaire à celle exhibée par nos propres images, avec une évolution marquée depuis un ellipsoïde vers une sphère (aux alentours de 10 μs), puis après 20 μs le plasma prend la forme d'un ovoïde dont la direction du grand axe se confond avec celle du petit axe de l'ellipsoïde initial. On récolte néanmoins plus de détails concernant les phases ultimes d'évolution du milieu, et notamment la formation d'un tore qui peut être expliquée par la mise en action de phénomènes de convection thermique « trouant » littéralement le centre encore « chaud » du panache [54]. C'est au sein de cette configuration complexe que la complémentarité de la diffusion Rayleigh avec l'émission optique est mise en œuvre pour la détermination de la température du milieu.

La diffusion Rayleigh est assurée par le biais d'un second laser Nd : YAG fonctionnant dans sa troisième harmonique (355 nm) et délivrant des impulsions de 50 mJ. Le relevé en température à un délai donné s'effectue en mesurant six quantités.

Connaissant la température initiale du milieu T_0 , on déduit la température localement établie dans le plasma par la relation suivante :

$$T = \left[\frac{(I_{amb}^s - I_{vac}^s) - (I_{amb}^p - I_{vac}^p)}{(I_{plasma}^s - I_{vac}^s) - (I_{plasma}^p - I_{vac}^p)} \right] \cdot T_0$$

Où I_{amb}^s et I_{amb}^p sont les intensités Rayleigh relevées dans le milieu ambiant lorsque celui-ci est excité par un onde laser polarisé s (respectivement p) (sans unité), I_{vac}^s et I_{vac}^p sont leurs pendants trouvés dans le cas d'une chambre évacuée de tout gaz, et I_{plasma}^s et I_{plasma}^p sont les mêmes quantités obtenues en présence d'un plasma. La mesure par OES intégrée en espace de la température d'excitation s'effectue par le biais d'un graphique de Boltzmann contenant 18 raies d'Ar I émises entre 13,28 et 15,14 eV.

Tout d'abord, il est frappant de constater que ces deux méthodes ne se recoupent que peu : seul un délai (120 μs) a pu bénéficier d'une contre mesure permettant de discuter des performances d'une méthode comparativement à sa consœur. La LIBS ne délivre en effet des renseignements que pour des délais compris entre 60 μs et 140 μs avec des températures s'échelonnant entre 10 000 K et 5800 K, tandis que la diffusion Rayleigh permet de remonter à des valeurs comprises entre 4150 K à 120 μs et 460 K pour un délai de 4 ms ! Ensuite, il convient de remarquer qu'un écart surpassant de plusieurs fois l'incertitude sur la valeur de la température Rayleigh (500 K) est notamment observé à 120 μs entre les données d'OES et ces dernières. Les auteurs invoquent pour expliquer cette différence plusieurs effets agissant de façon conjuguée, comme la déviation de la physique atomique des éléments du plasma d'un régime situé purement à l'ETL, mais également l'usage d'une émission intégrée dans la dérivation de la température d'excitation du plasma, ou encore la présence possible de signatures de diffusion Thomson dans les spectres de diffusion Rayleigh altérant leur traitement.

Pour connaître la contribution relative de tous ces phénomènes dans le non recouvrement de ces deux tendances, on peut se référer au papier écrit par Cadwell et Hüwel [53] afin de compléter efficacement la partie dévolue à la spectroscopie LIBS dans le travail précédent. Leur travail est en effet basé sur l'analyse des résultats d'émission optique obtenus par le biais de l'expérience décrite par Longenecker et al. Entre 60 μs et 140 μs , l'émission optique de 18 raies d'argon neutre ont été prises en compte avec un temps de porte constant de 1 μs . Parmi ces transitions, 12 d'entre elles (687,13 nm ; 675,28 nm ; 737,21 nm ; 687,96 nm ; 676,66 nm ; 682,73 nm ; 675,61 nm ; 703,03 nm ; 731,17 nm ; 720,69 nm et enfin 731,61 nm) furent sélectionnées dans le but de démontrer l'intérêt de la manipulation de plasmas induits par laser dans la détermination des paramètres d'élargissement et de décalage Stark pour un nombre potentiellement très important d'éléments chimiques. Chaque raie des spectres d'émission est ajustée par l'intermédiaire d'une lorentzienne avec comme hypothèse une contribution négligeable des processus élargissant de façon gaussienne la raie (i.e. l'élargissement instrumental, et l'élargissement Doppler).

L'analyse au cours du temps de la densité moyenne du plasma se révélant être comprise dans la gamme allant de $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ à $2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, les auteurs concluent dans un premier temps que l'hypothèse de l'ETL sous jacente au tracé d'une droite de Boltzmann est correcte eu égard à la densité critique de $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ fournie pour un plasma d'argon neutre à 10 000 K par le critère de Griem. Le traitement des différents spectres d'OES conduit à une évolution en température, laquelle est restituée dans le graphique 4.22 représenté ci-dessous.

A la vue de la Figure 4.22, les auteurs font état de leurs doutes sur la réalité physique de l'évolution non monotone de la température d'excitation au cours du temps. Ils soulignent en particulier que parmi les 18 transitions retenues (lesquelles peuvent se voir grossièrement réparties en deux groupes dont les niveaux hauts sont centrés autour de 13,26 eV et autour de 14,87 eV), celles appartenant au dernier groupe étaient particulièrement éloignées de la droite de régression pour des délais inférieurs à 80 μs , décalages temporels pour lesquels le spectre souffrait en outre de l'émergence de raies ioniques d'Ar II rendant l'attribution des intensités de raies incertaine. Les auteurs notent en outre que dans le cas de la génération de droites de Boltzmann de qualité acceptable, certaines transitions manifestes d'argon neutre persistaient à demeurer éloignées de la droite de tendance avec des écarts montant jusqu'à 5 fois la gamme d'incertitude sur la position du point dans le plan (E, $\ln(I/g.A)$).

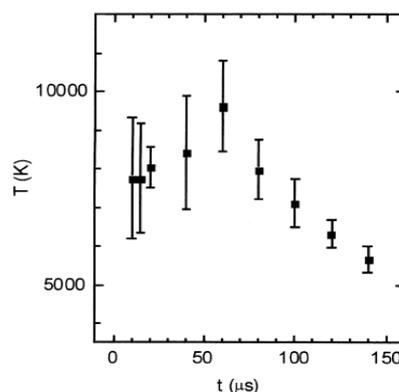


Figure 4.22 : Evolution temporelle rapportée dans [52] de la température électronique d'un plasma d'argon induit par laser à 100 GW.cm^{-2} , et mesurée par spectroscopie LIBS.

L'analyse de la cause de ces déviations est conduite en deux étapes : premièrement, en évaluant l'impact d'un écart à l'ETL par application de l'équation de Saha pour un plasma d'argon caractérisé par les températures d'excitation relevées par émission optique. Deuxièmement, en estimant l'impact qu'aurait la prise en compte d'une émission intégrée spatialement par rapport à un ensemble de températures définies localement. L'analyse du premier point montre que l'écart à l'ETL semble plus important aux délais importants qu'à des instants décalés par rapport au tir laser de quelques dizaines de microsecondes seulement. L'illustration de ce point tient dans l'obtention d'une densité théorique pour le plasma de seulement $1,1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ pour un plasma présentant une température de 5675 K comme indiquée par la mesure à 140 μs , soit un rapport d'environ 450 par rapport à la densité effectivement constatée dans le plasma. A l'inverse une température électronique de 10 000 K caractérisant un plasma à l'ETL permettrait d'atteindre une densité théorique de $0,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, soit uniquement un facteur 2 par rapport au paramètre n_e inféodé à l'analyse de l'élargissement Stark des raies. Le deuxième facteur pouvant expliquer le manque de performance occasionnellement constaté dans la mesure de température par graphe de Boltzmann, à savoir l'intégration spatiale de la radiation du plasma, fait quant à lui l'objet d'une modélisation illustrant la production de graphiques de Boltzmann issus de la sommation des émissivités des différentes parties d'un plasma de symétrie cylindrique et de rayon 3-4 mm. Cette dernière montre premièrement que la distribution des paramètres n_e et T_e au sein du plasma (linéaire, radical, ou quadratique en $\frac{r}{R}$, où r est la coordonnée radiale d'une portion de plasma) n'a que peu d'incidence sur la température dérivée en sortie. La portion de plasma représentant les 30 % du volume les plus contigus à l'axe du cylindre représentant 90 % de l'émissivité totale captée par le système imageur, les auteurs en déduisent un écart de l'ordre de 5 à 10 % dans la valeur de la température intégrée par rapport au maximum observé sur l'axe, ce décalage baissant à mesure que la température du plasma décroît (remarque similaire dans le cas de la densité du plasma).

Enfin, nous complétons cette revue de l'état de l'art consacré à l'analyse de panaches produits dans l'argon par la contribution de l'équipe de Tsuda et al. examinant la température d'excitation enregistrée dans des gaz d'argon à haute pression (entre 5 et 100 atmosphères) ionisés par le biais d'un laser XeCl à 308 nm (30 ns FWHM) délivrant une fluence comprise entre 20 et 50 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'émission de 12 raies d'Ar II comprises entre 372,93 nm et 514,18 nm et caractérisées par des niveaux excités situés entre 19,22 eV et 24,81 eV au dessus du fondamental est analysée de façon intégrée spatialement à l'aide d'un OMA à réseaux. A faible pression (5 atm) et pour une irradiance laser de 30 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$, la température du plasma semble grimper jusqu'à 60 000 K à 50 ns de délai puis décroître quasi-linéairement pour atteindre 22 000 K à 300 ns, tandis qu'à plus forte pression (50 atm) cette température peut atteindre un maximum de 140 000 K à 30 ns de délai (i.e lors du maximum du pulse laser) pour ensuite décroître jusqu'à 50 000 K, 300 ns après le début du claquage. Le chauffage résiduel du plasma durant la seconde partie du pulse lumineux à basse pression, et son absence manifeste durant la génération du panache sous haute pression semblent s'expliquer par l'importance jouée par la conduction thermique électronique, beaucoup plus forte lors de la génération d'un plasma sous haute pression. Suivant son importance, ce mécanisme limite plus ou moins le chauffage du gaz par bremsstrahlung inverse. Il est utile à ce titre de noter les ordres de grandeur trouvés par les auteurs pour la densité électronique du plasma à 100 atm : $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Au-delà de ces valeurs il est néanmoins impossible d'obtenir plus de précision concernant la présence de raies d'Ar III-IV dans le spectre, lesquelles devraient normalement apparaître à ces

températures notamment autour de 333-335 nm pour Ar III et aux environs de 275-280 nm pour Ar IV. Les auteurs ne mentionnent par ailleurs que l'apparition d'un maximum d'intensité pour le fond continu aux alentours de 200 nm, peu d'autres éléments permettant d'asseoir ces températures étant invoqués qualitativement ou quantitativement.

On a bien compris que nos mesures Thomson ne coïncident absolument pas à tous les délais investigués avec les températures relevées à la fois par nos mesures d'émission optique et celles que l'on trouve habituellement dans la littérature. Il est cependant rassurant de constater que les températures dérivées par Harilal [51] semblent bien s'accommoder des valeurs ici dérivées par nos expériences. On constate en effet une forte similarité dans les températures trouvées pour un délai de 500 ns (≈ 17400 K) dans son étude et celle dérivée de nos expériences (≈ 18300 K) même si nous ne pouvons malheureusement continuer plus avant la discussion en raison de la différence existant entre les gammes de décalages temporels examinés ici et dans la référence [51]. Ce fait nous permet de supputer l'existence d'effets hors équilibre dans toute cette gamme d'instant, effets vraisemblablement générés par la température intense du milieu créé par laser que ne peuvent compenser les effets collisionnels dus à la densité électronique trop faible du panache.

Ce fait, qui semble corroborer les conclusions du modèle collisionnel-radiatif présentées en fin de chapitre 3, permet à notre sens de déduire deux points importants qu'il convient de retenir à l'heure actuelle comme conclusion de nos études :

- L'effet hors ETL observé à la fois théoriquement et expérimentalement ne permet pas de retenir comme paramètre pertinent la température d'excitation dérivée d'un graphique de Boltzmann. Le modèle et l'expérience semble en accord pour prévoir en outre une persistance de ces effets au-delà d'un délai de la microseconde. Même si ce fait mérite d'être confirmé dans des études ultérieures, il nous semble utile de nous méfier de la séparation binaire la physique du panache prévalant dans certaines publications (notamment en CF-LIBS), lorsque celles-ci mentionnent la validité de l'hypothèse de l'ETL à priori au-delà de cet instant.
- Enfin, si l'on compare la situation prédite par le modèle collisionnel-radiatif du chapitre 3 et les observations que nous avons au préalable fait remarquer par le biais du critère de Mac Whirter (Figure 4.21), on constate qu'à des instants très supérieurs à la microseconde le plasma semble proche de l'ETL au sens du modèle, mais pas au sens du critère de Mac Whirter. Cette remarque doit encore une fois nous faire prendre conscience par l'exemple, du caractère très approximatif du critère de Mac Whirter, dont la pertinence devrait être remise en question pour un grand nombre de structures atomiques et/ou ioniques.

Finissons cependant par faire remarquer que dans toutes les études précédemment abordées, comme pour notre étude, le rôle significatif de l'auto-absorption des transitions n'a malheureusement pas pu être questionné. Il paraît utile d'asseoir nos constatations dans un futur proche, en examinant l'influence jouée par cet effet sur le relevé des températures trouvées par l'intermédiaire de graphiques de Boltzmann.

V) Discussion sur la performance du diagnostic Thomson

a) Etude expérimentale du chauffage du plasma par le faisceau sonde

Les résultats présentés ci-dessus et la discussion initiée à partir de ces derniers doivent cependant être critiqués et leur représentativité de l'état physique réel du milieu argumentée. On peut en effet légitimement s'enquérir sur la perturbation créée par certains effets d'interaction laser-plasma entrant en compétition avec le phénomène de diffusion Thomson. Les deux effets les plus importants dont il convient de discuter l'impact sur la représentativité des résultats donnée par la méthode sont le bremsstrahlung inverse et la photo ionisation.

Le bremsstrahlung inverse est un processus physique tout à fait fondamental pour expliquer pourquoi les plasmas sont chauffés et ionisés lors du passage d'une impulsion laser. Le point de vue physique le plus porteur de sens consiste à décrire cet événement comme l'oscillation d'un électron libre dans le champ électrique d'une onde électromagnétique, mouvement permettant de restituer une portion d'énergie au milieu en engendrant en retour des collisions non-élastiques avec les particules lourdes (que l'on peut considérer comme immobiles à l'échelle du temps d'occurrence du phénomène) du plasma. Soulignons l'importance fondamentale des collisions dans l'efficacité de cette manifestation physique sans lesquelles un nombre égal de particules légères verrait son énergie cinétique augmentée ou diminuée, contribuant ainsi à ne pas avoir d'effet sur la température ou la densité du plasma. L'influence du bremsstrahlung inverse est particulièrement accrue sur le paramètre température d'un plasma, ceci d'autant plus que ce dernier est collisionnel, ce qui est le cas pour les plasmas LIBS dont la densité électronique tombe rarement en dessous de 10^{16} cm^{-3} , et que la température électronique de ce dernier est faible, critère là encore vérifié pour les panaches d'ablation dont la température excède rarement (et fugacement) la dizaine d'électronvolts. On conçoit alors bien que la spectroscopie sur plasma induit par laser utilise des sources dont les résultats d'analyse par diffusion Thomson doivent être précautionneusement soupesés.

La photo ionisation correspond quant à elle à l'arrachage d'un électron présent dans une des orbitales externes à un atome sous l'effet de l'apport en énergie des photons du laser. Le laser utilisé étant un Nd : YAG doublé à 532 nm, seuls les niveaux excités supérieurs en énergie à 13,42 eV pour Ar I, et à 25,29 eV pour l'Ar II sont susceptibles d'être significativement dépeuplés par le biais de ce processus. Ce phénomène contribue ainsi à augmenter la densité d'électrons libres présents au sein du plasma.

Afin de bien identifier tous les enjeux liés à la prise en compte de ce problème, on peut citer les enseignements fournis par la comparaison systématique des différentes températures présentes dans des plasmas d'arc générés dans l'argon [55]. Historiquement la diffusion Thomson n'ayant été longtemps appliquée que sur des plasmas très chauds et très peu denses comme les plasmas de Tokamak ($n_e < 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $T_e > 1 \text{ keV}$), la problématique du chauffage et de l'ionisation du plasma par le laser incident était unanimement considéré comme tout à fait négligeable. Ce problème n'est apparu qu'à partir des toutes premières entreprises d'application de cette méthode au cas des plasmas froids utilisés en spectrochimie ou en soudure (plasmas d'arc, plasmas d'ICP, etc.). En particulier, il avait été constaté un bon accord entre la température associée aux ions et celle liée à l'excitation de ces derniers tandis que la température électronique était constamment évaluée

comme supérieure aux précédentes d'environ 5000 K. Cette constatation étant partagée par d'autres équipes travaillant sur d'autres typologies de plasma (comme par exemple référence [56]), il en a été déduit que l'ETL n'était pas établi dans ces conditions expérimentales.

Ce fait semblait d'autant plus étayé qu'une analyse de l'impact de la quantité d'énergie laser déposée sur les résultats obtenus par diffusion Thomson était menée. La méthode usuellement adoptée afin d'évaluer toute l'étendue de cette complication était la suivante : pour des quantités d'énergie laser décroissantes (en mJ par impulsion par exemple), on associait systématiquement la valeur des paramètres de thermalisation du plasma à savoir T_e et T_i . Si la température des ions T_i était indépendante de l'énergie laser, il n'en allait pas de même pour T_e qui décroissait à mesure que la fluence imposée au plasma diminuait. Une fois cette procédure conduite pour 4 ou 5 énergies différentes, on obtenait généralement un groupe de points très bien approximés par une droite. Sa régression à $E_{\text{laser}} = 0$ mJ fournissait alors une température supposée représentative du plasma non perturbé (cf. Figure 4.23 plus bas pour l'illustration graphique de ce principe).

Malheureusement le chauffage d'un plasma par un laser s'est avéré être théoriquement une fonction hautement non linéaire par rapport à l'énergie par pulse de celui-ci, en raison du caractère non linéaire de l'absorption du plasma en fonction de sa température. La dérivation consécutive à cette remarque, et menée par A.B. Murphy ([57], [58]) montre sans ambiguïté que la méthode de régression linéaire vers le domaine des basses énergies surestime la température du plasma en approximant à sa partie linéaire (dans les hautes énergies) la fonction réponse du milieu à l'impulsion laser.

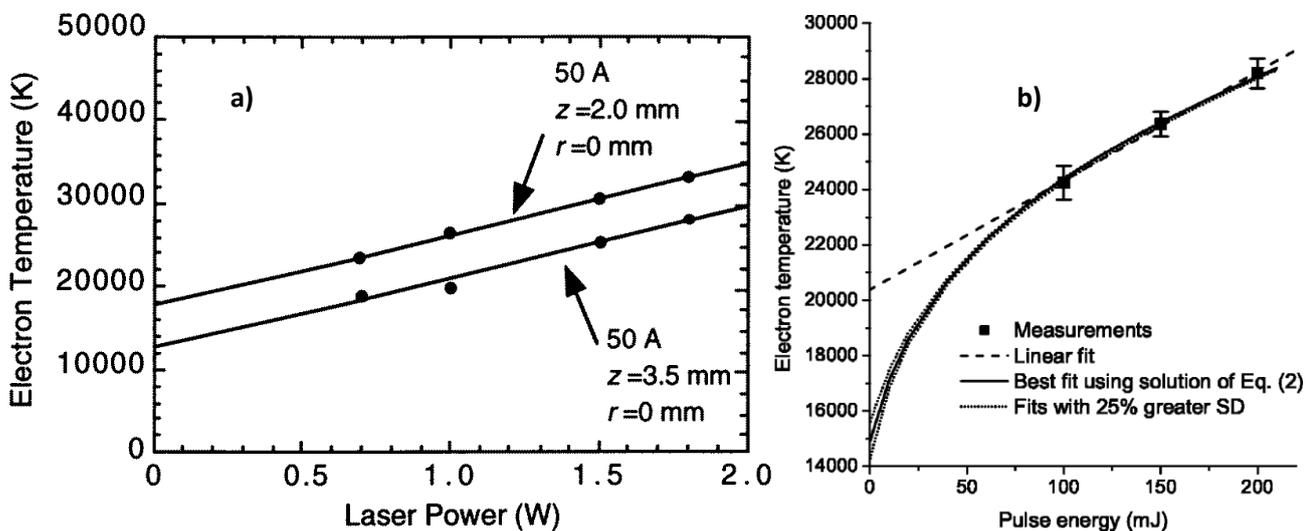


Figure 4.23 : Méthodes de mesures de la température électronique du plasma en diffusion Thomson. a) Régression linéaire à la puissance laser nulle, présentée dans [55]. b) Méthode de résolution envisagée par Murphy [58] pour dériver ces mêmes quantités.

Si cette fonction est retracée de façon à approximer au mieux les données expérimentales détaillées dans les publications sur ce sujet, alors la température définie par l'interception de l'axe des ordonnées coïncide beaucoup mieux avec les valeurs de T_i et T_{exc} , les températures ioniques et d'excitation dérivées par le biais d'autres études (par exemple : [56]) indiquant la validité raisonnable de l'hypothèse de l'ETL dans ces conditions.

Ces prédictions théoriques ont par la suite fait l'objet d'une confirmation expérimentale dans l'étude d'un plasma d'arc généré dans l'argon à pression atmosphérique [59]. On retrace ci-dessous les deux méthodes adoptées pour la dérivation de la température électronique du plasma correspondant à un milieu non perturbé par le faisceau laser.

Une fois ce problème posé, il reste encore à envisager comment quantifier cette incommodité et par quel moyen y remédier. A cette fin, Murphy qu'il est possible de retrouver la température du plasma par le biais d'une régression non-linéaire numérique (assortie d'une déviation standard d'environ 25 %) des données fournies par les expériences (cf. Figure 4.23). Murphy utilise pour ce faire [58], l'équation de transfert thermique détaillée ci-dessous

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{5}{2} k_B n_e T_e \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot k_e \cdot \frac{\partial T_e}{\partial r} \right) + \frac{\alpha \cdot E_p}{A \tau_p} - W_{eh} - U - \sum_{i=1}^2 R_i \cdot E_i \quad \mathbf{28)}$$

Où l'on obtient outre les constantes numériques habituelles de la physique notées sous leurs symboles respectifs, T_e la température électronique de l'étincelle (eV), r est la coordonnée radiale dont l'origine coïncide avec le maximum d'intensité de l'impulsion laser dont le profil est supposé gaussien, α est le coefficient linéique d'absorption du laser par le plasma donnée par Hughes [60] (cm^{-1}), E_p est l'énergie par impulsion délivrée par le laser (mJ) et τ_p sa durée d'impulsion (ns), A l'extension spatiale du faisceau laser à l'endroit où celui-ci intercepte le plasma (cm^2), k_e correspondant à la conductivité thermique du fluide électronique obtenue par Devoto [61] ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), U le coefficient moyen d'émission radiative du plasma [62] ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$), W_{eh} le taux de transfert d'énergie entre les électrons et les particules lourdes du plasma obtenu grâce à l'expression de Lelevkin et al. [63] ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-3}$), et enfin les notations R_i correspondent aux taux d'ionisation collisionnelle de l'argon neutre et une fois ionisé (s^{-1}) et les valeurs E_i se réfèrent à leurs potentiels d'ionisation respectifs (eV).

L'intégration de cette formule est néanmoins compliquée à réaliser et jusqu'à présent hormis l'initiative lancée par Murphy, aucune équipe de recherche ne s'est servie de cette approche pour justifier de prime abord les résultats indiqués par les expériences de diffusion Thomson. Ce calcul peut néanmoins être implémenté de manière à fournir une assise théorique à des méthodes de mesure Thomson corrigées de l'effet indésirable de chauffage/ionisation du panache par le laser sonde.

Il est également possible de considérer des protocoles expérimentaux de mise en œuvre plus simple. Ce fut par exemple le cas dans la publication rédigée par Dzierżęga et al. [59] dans le cas d'un plasma d'arc électrique généré dans un gaz d'argon, dans laquelle une méthode alternative de déduction de l'état physique du plasma non perturbé par l'impulsion laser a permis de déduire pour des portions de plasma à l'ETL des températures électroniques très proches de T_i et de T_{exc} .

Cette méthode a rapidement été adoptée lorsqu'il est devenu évident que certains de nos spectres de diffusion Thomson étaient faussés par le chauffage du plasma. La description de cette méthode se fera avec l'appui de figures détaillant ci-dessous l'évolution des paramètres plasmas au cours du passage d'un pulse laser de 8 ns à 532 nm recelant 50 mJ d'énergie lumineuse.

Toute l'astuce de cette dérivation repose dans la capacité du capteur iCCD d'accumuler du signal sur des temps aussi courts que 2 nanosecondes. Partant de ce constat, on peut imaginer collecter

l'émission Thomson non pas tout au long du passage de l'impulsion laser comme il est habituellement d'usage de le faire, mais en découpant ce dernier en « tranches » temporelles (comme montré ci-dessus dans la Figure 4.24) de 2-3 ns centrées chacune sur des instants décalés en temps mais possédant comme point commun d'être compris dans l'intervalle de temps pendant lequel le laser interagit avec le milieu.

Les spectres de diffusion Thomson décalés en temps reproduits ci-dessus permettent de mettre clairement en évidence un chauffage du plasma (ici généré à partir d'air et sondé 200 ns après ignition) par l'élargissement de la tache de diffusion présente autour de 523 nm, mais aussi de révéler un très léger décalage dans la position du centre du spot Thomson montrant ainsi la légère ionisation du plasma par le pulse.

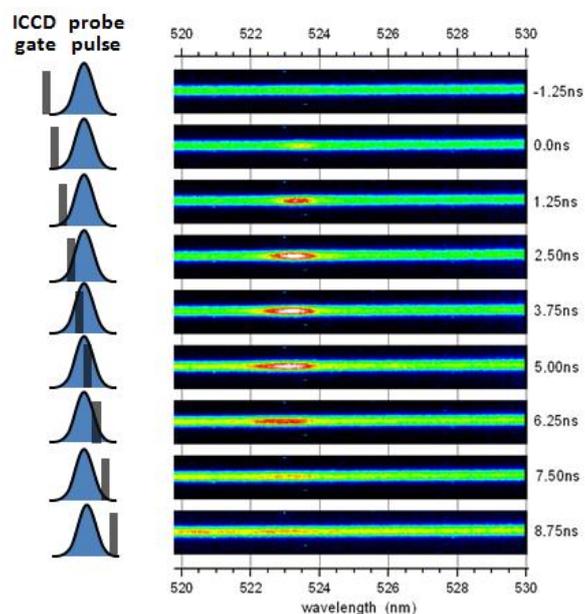


Figure 4.24 : Exemple de suivi en temps du chauffage du plasma par l'impulsion d'un laser Nd : YAG délivrant 50 mJ à 532 nm, pour un délai de 400 ns. On indique à gauche de chaque image sa position relativement au début de l'impulsion sonde.

L'exploitation image après image de ces répartitions spectrales permet de reconstituer la dynamique suivie par le plasma comme indiqué dans les deux Figures 4.25 et 4.26 représentées page suivante. On accède à la valeur dans un milieu supposé non perturbé du paramètre étudié, en effectuant une régression de la tendance observée durant le pulse à l'instant correspondant à l'arrivée du laser. On constate parfaitement bien que le degré de perturbation du plasma induit par laser par l'impulsion sonde dépend très fortement de ses caractéristiques physiques.

Durant une période très courte devant sa durée de vie totale (jusqu'à 500 ns dans les plasmas générés dans nos conditions expérimentales), lorsque le milieu est encore suffisamment dense on peut observer une très forte élévation de la température du milieu sous l'effet du bremsstrahlung inverse induit par le passage du laser, mais également une élévation de la densité du plasma via la photoionisation. A mesure que la densité du panache décroît, on observe subséquemment une disparition d'abord de l'effet de chauffage du laser, puis au final une absence quasi-totale de l'influence de la sonde sur les paramètres du plasma.

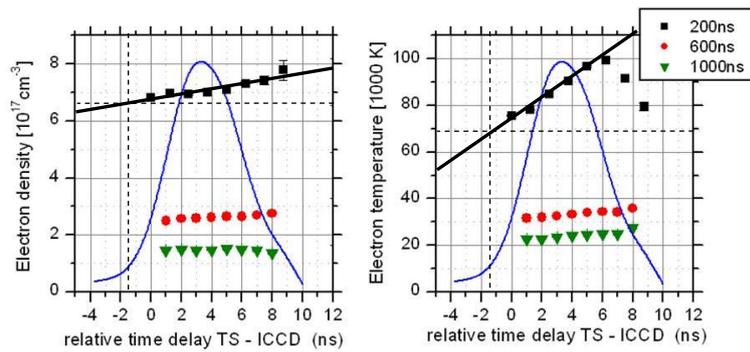


Figure 4.25 : Exemples de suivis intra-impulsion des paramètres physiques du plasma pour trois délais différents. L'énergie de l'impulsion sonde est de 50 mJ, la durée de la porte étant de 2 ns. La gigue temporelle est évaluée sur l'oscilloscope numérique comme inférieure à 1 ns.

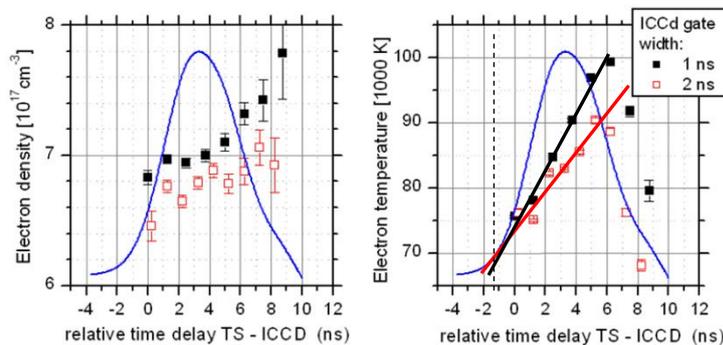


Figure 4.26 : Mêmes données que celles présentées en Figure 4.24 mais pour un délai de 200 ns. On représente deux séries de données, l'une obtenue pour 1 ns de temps de porte, et l'autre pour 2 ns.

Un exemple typique de ces trois régimes de perturbation est illustré par la Figure 4.25 pour n_e et T_e . On observe ainsi que 200 ns après le passage du laser excitateur, la température du plasma peut être surévaluée d'environ 30 % par rapport au même paramètre déduit d'une analyse précautionneuse en temps. Cet effet cesse d'être important dès 600 ns de temps de vie même si on pourrait néanmoins recommander rigoureusement d'utiliser encore la procédure de régression de la valeur de la température, laquelle permet d'obtenir une valeur d'environ 31 000 K contre 35 000 K de température moyenne. Passé ce degré d'évolution, il devient tout à fait acceptable de confondre mesure intégrées sur toute la durée du pulse (plus commodes à manier en raison de leur meilleur rapport signal sur fond) et celles dérivées par la méthode de Dzierzega et al. [59].

Quant à la Figure 4.26, elle illustre une autre difficulté d'ordre pratique inhérente aux capteurs iCCD et qu'il convient d'intégrer de manière à obtenir des résultats de la meilleure justesse possible. Il faut en effet signaler que les iCCDs produites jusqu'à relativement récemment n'ont pas la capacité pratique d'atteindre pour des temps de porte très courts (1-2 ns) un degré de performance comparable à celui qu'elles démontrent pour des temps d'intensification plus longs (3-4 ns $\rightarrow \infty$)²⁴. Pour s'en convaincre, il suffit de tracer la courbe donnant le signal intégré par le capteur à un pixel donné en fonction du temps de porte dans le cas d'une source lumineuse émettant de la lumière de façon continue et stationnaire (comme une lampe de calibration par exemple). On observe alors très

²⁴ Même si les constructeurs prétendent parfois le contraire dans leurs brochures.

clairement pour les temps courts ($< 3-4$ ns dans le cas du capteur PI-MAX Princeton Instruments) une déviation de la courbe à la loi de proportionnalité liant le signal et le temps de porte.

Le signal donné par le capteur n'étant pas proportionnel à son temps d'exposition en dessous de 3 ns, il est normal d'observer une déviation substantielle entre les données tirées d'une expérience résolue en temps avec une porte de 1 ns, et ce même protocole avec une autre de 2 ns, toutes choses égales par ailleurs. Le système plasma-laser sonde étant lui-même une source transitoire de lumière, il n'est donc pas étonnant d'obtenir des valeurs et des dynamiques différentes dans les mesures répertoriées dans la Figure 4.26 présentée plus haut. On peut néanmoins relativiser partiellement l'effet de cette limite technologique sur le fruit de nos investigations puisqu'on établit bien que ces résultats sont très proches les uns des autres pour la densité électronique par rapport à l'incertitude expérimentale que l'on peut lier aux données, et que les résultats des régressions à 1 et 2 ns de porte sont également très similaires. Néanmoins, la plupart du temps, nous avons préféré nous affranchir de cette incommodité en adoptant un protocole expérimental utilisant un temps d'accumulation supérieur à 2 ns (3 ou 4 ns suivant le nombre d'instants successifs que nous voulions considérer pendant le passage du tir laser).

La prise en compte des effets parasites perturbant la mesure des paramètres physiques du plasma n'en reste pas moins une étape obligée afin d'évaluer correctement la température du plasma, aussi, tous les résultats présentés dans le cas de l'air et de l'argon prennent en compte cette correction pour des délais inférieurs à 600 ns. Il nous appartient pour finir cette analyse de données de détailler l'ordre de grandeur des incertitudes pesant sur la collecte de ces informations. Pour ce faire, plusieurs expériences ont été menées en ce sens.

b) Estimation de l'incertitude de détermination des paramètres plasma par diffusion Thomson

L'erreur commise par un expérimentateur lors de la procédure conduisant à l'obtention d'une valeur peut être de plusieurs ordres : elle peut être d'origine expérimentale (i.e provenir du matériel utilisé, de son protocole d'utilisation, et de la géométrie de l'expérience), trouver son origine dans les propriétés physiques de l'objet étudié, ou encore être issue d'un éventuel traitement postérieur à l'obtention des données d'étude. Quelle qu'en soit l'origine, il est nécessaire de pouvoir estimer quantitativement l'extension de ces incertitudes ou à défaut de fixer dans le cadre qui nous concerne directement l'influence relative de chacune de ces composantes sur la marge d'erreur constatée au final.

L'hypothèse faite par les prenants parts de cette recherche est que les deux principales sources d'incertitudes qui affectent les performances de l'expérience sont exercées par la géométrie exigeante de la détection en premier lieu, et par la très légère non répétabilité du plasma induit par laser dans un gaz d'autre part. On verra néanmoins dans les paragraphes suivant qu'il peut arriver occasionnellement de surajouter une erreur à celle-ci en choisissant de conduire un protocole de traitement de spectre Thomson non adapté à la situation physique du milieu.

Quelques mots d'emblée sur les raisons qui conduisent à minimiser le rôle des autres sources d'incertitudes. Tout d'abord, la quasi-totalité des résultats produits dans ce manuscrit tirent donc profit d'un système de direction de faisceau fixé une bonne fois pour toutes et qui ne doit connaître

aucune intervention ultérieure de la part de l'expérimentateur sous peine de dépointer les trois faisceaux évoqués en début de chapitre et de perdre ainsi le signal de diffusion. Notons que cette contrainte spatiale très stricte est un élément très favorable à la reproductibilité des résultats de l'expérience de par son impératif de croisement des impulsions laser pompe et sonde dans un même voxel contenant l'axe optique (de l'ordre de grandeur de la longueur de Rayleigh des deux lasers Nd : YAG doublés du montage). En conséquence de cette inflexibilité, le protocole d'utilisation du montage en régime d'expérience se trouvant réduit à quelques opérations « presse bouton » très simples d'utilisation, sa contribution dans l'erreur totale faite par l'opérateur s'en trouve minimisée à des niveaux a priori négligeables.

Cela n'est toutefois pas le cas pour le processus de traitement des spectres Thomson qui possède une particularité notable capable d'influencer significativement la teneur des prédictions expérimentales. Pour illustrer cet aspect il est utile de s'appuyer sur les images des deux gammes spectrales situées de part et d'autre du pic de diffusion du laser à 532 nm, et présentées ci-dessous dans le cas d'un plasma d'argon observé avec un décalage temporel de 400 ns.

A l'évidence si on se remémore le décalage moyen en longueur d'onde de la tache Thomson illustré par la Figure 4.25 (d'environ 9 nm), il apparaît indubitablement une situation très différente si l'on s'intéresse à la partie gauche ou à la droite de la Figure 4.27. On vérifie l'impact joué par cette situation dissymétrique dans les résultats regroupés sous forme graphique dans la Figure 4.28.

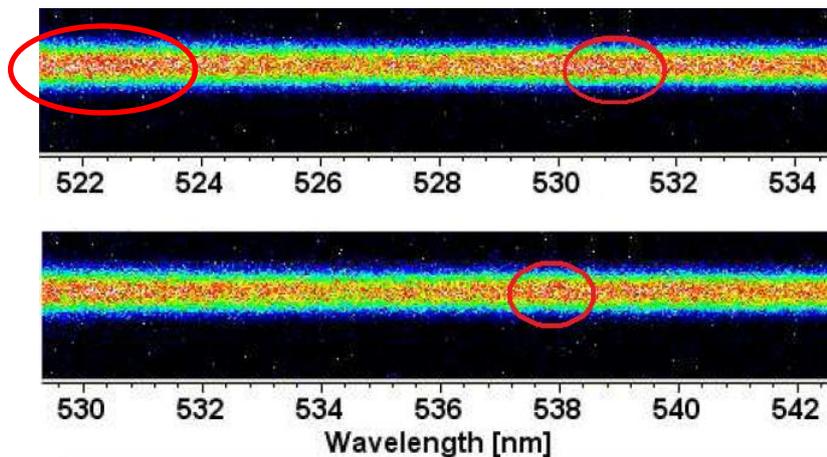


Figure 4.27 : Spectres d'émission du plasma d'argon à 400 ns de délai après le tir laser. Les raies entourées dans cette figure sont les transitions d'Ar I à 522,12 – et 530,95 nm et celle d'Ar I à 537,35 nm.

Du fait de la superposition notée dans la partie gauche du spectre Thomson entre le spot de diffusion et diverses raies d'argon neutre (522,12 nm et 530,95 nm principalement), et d'une situation moins affectée sur la partie droite de la distribution en puissance, on note très clairement une moins bonne reproductibilité de la mesure des paramètres plasma à gauche (points rouges), qu'à droite de la signature du laser (points noirs). Ce constat est loin d'être anodin car cette dégradation peut atteindre un tel point qu'elle peut obérer toute lecture d'une quelconque tendance à l'accroissement de la température, ce qui n'est visiblement pas le cas pour la partie droite du spectre.

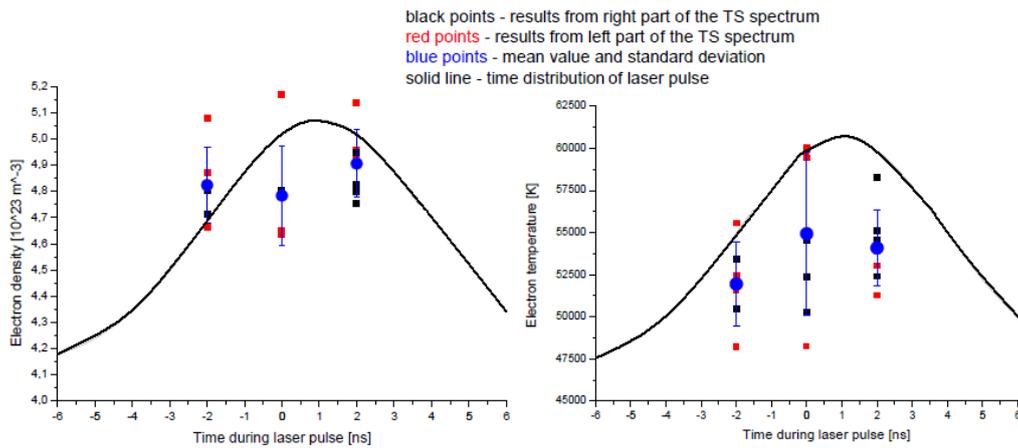


Figure 4.28 : Illustration de la différence des dynamiques d'évolution constatées pour la densité électronique du plasma (gauche, en m^{-3}), et pour sa température (droite, en K) suivant que l'on analyse la partie gauche (rouge) du spectre Thomson ou sa partie droite (noir).

Une réduction efficace de l'erreur commise sur la dérivation des paramètres plasma doit donc passer à minima par le choix d'une zone favorable à l'analyse parmi les deux possibles. Il est raisonnable de penser à souligner ce problème car on conçoit tout de suite que ce problème affectera la généralisation de la diffusion Thomson à d'autres échantillons (notamment solides) dont l'émission caractéristique pourrait forcer à opter pour d'autres gammes de longueurs d'onde en ce qui concerne le laser de sonde.

Notons pour finir que le reste de la procédure de traitement des données s'effectuant par le biais d'un ajustement entre la distribution en fréquence de la diffusion et la fonction $S(\mathbf{k}, \Delta\omega)$, un aperçu de l'allure des résidus permet de se rendre compte du très bon accord existant entre la théorie et l'expérience. Outre la remarque que ces différences en amplitudes représentent en moyenne moins de 10 % de l'écart $[Signal]_v - [Fond]_v$ (cf. par exemple le graphe enregistré à $1 \mu s$ à droite de la figure 4.29 ci-dessous), on observe notamment aucune tendance systématique dans la répartition spectrale des résidus (courbes noires montrées dans les cadres inférieurs), ce qui permet d'éliminer a priori tout biais caché dans la procédure de fit du signal. On voit clairement notamment sur la série à 800 ns la hauteur relative de signal différente à droite et à gauche du pic de diffusion. Ces performances sont d'autant plus encourageantes que le rapport $[Signal]_v/[Fond]_v$ dans la région du spot de diffusion n'excède que très rarement 3. En se basant sur ces observations, nous avons écarté le reste du traitement spectral comme cause d'incertitudes significatives dans les résultats.

Finissons par émettre la remarque qu'il est normal de remarquer que la hauteur de signal à gauche et à droite de la tache de diffusion ne soient pas les mêmes comme indiqué par exemple dans la Figure 4.29. Il existe en effet, eu égard à l'allure de $S(\mathbf{k}, \Delta\omega)$ donnée par le graphique 4.4 de ce chapitre, une faible répartition surnuméraire de photons Thomson diffusés entre les longueurs d'ondes des signatures électroniques et la longueur d'onde centrale du laser.

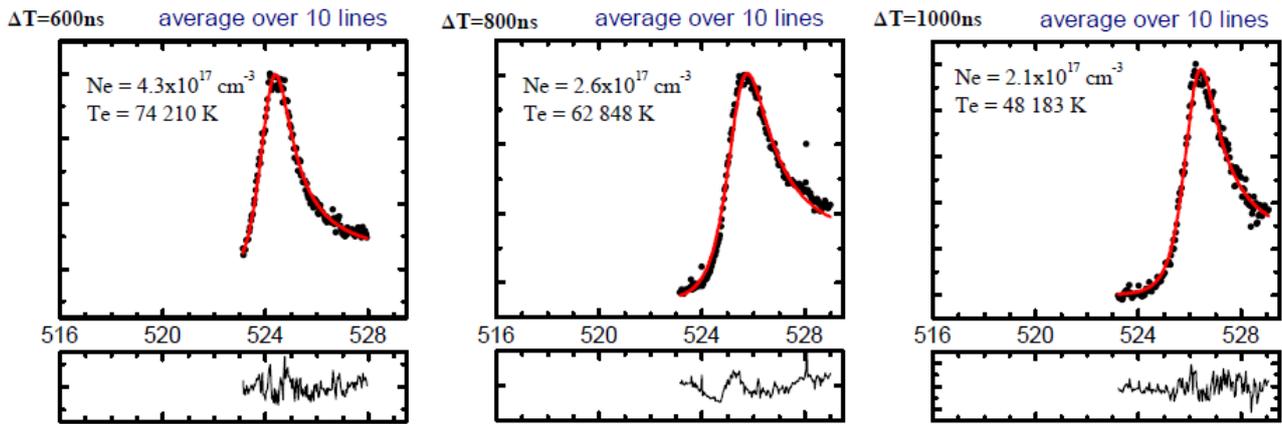


Figure 4.29 : Exemples d'ajustement spectraux (lignes rouges) réalisés sur des données expérimentales de diffusion Thomson à différents délais. On montre en bas de graphique à la même échelle les résidus de l'ajustement spectral.

Reste donc les deux sources d'indétermination évoquées plus haut dans cette section dont il nous faut évaluer la contribution. A cette fin, nous avons choisi de réaliser plusieurs séries d'études portant sur la détermination des paramètres d'un plasma d'air à un délai de 400 ns conduites sur un intervalle de 3 jours et en choisissant occasionnellement de dépointer légèrement le faisceau sonde (en jouant sur le prisme directionnel), de manière à simuler l'impact d'un positionnement légèrement imparfait du montage. Les dix huit expériences issues de cette campagne de mesure ont ainsi différé soit dans la direction suivie par le laser sonde, soit par les conditions ambiantes légèrement changeantes en fonction des moments de la journée où celles-ci ont été réalisées.

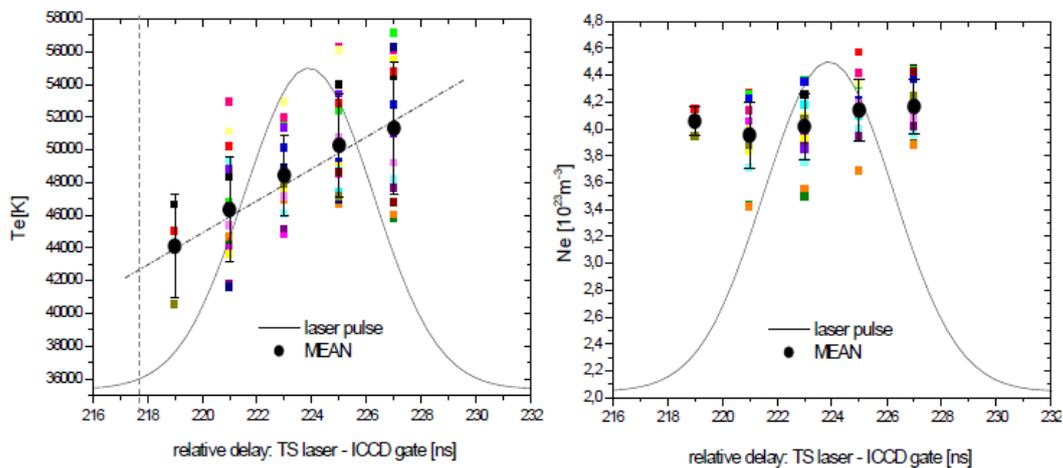


Figure 4.30 : Evaluation des incertitudes pesant sur la mesure de T_e (K) et N_e (m^{-3}) représentée par 18 expériences consécutives de diffusion Thomson à 400 ns dans l'air.

La Figure 4.30 présentée ci-dessus récapitulant ces expériences montre explicitement que les valeurs de température et la dynamique de chauffage du plasma sont prédites dans ce cas avec une incertitude de l'ordre de 5 à 7 % en température et une erreur meilleure que 5 % pour la dérivation de la densité. Ces performances étant tout à fait comparables (voire meilleures en ce qui concerne la densité électronique) avec celles données par des diagnostics optiques pointus utilisant des raies bien connues de la communauté scientifique [45], elles s'avèrent très encourageantes pour proposer

la diffusion Thomson comme méthode de diagnostic et de mesure complémentaire à l'OES dans notre quête encore inachevée de la compréhension de l'émission des plasmas froids induits par laser.

Deux remarques concluront cette analyse et tempéreront nos propos en prouvant, s'il en était besoin, qu'un travail significatif reste encore à mener pour améliorer notablement la qualité des données issues d'expériences de diffusion Thomson en LIBS. En premier lieu il faut noter que ces résultats sont tous issus de quantités évaluées pour un délai de 400 ns. Etant donné la grande répétabilité de l'évolution du plasma aux délais importants (> 600 ns), le meilleur rapport Signal/Fond découlant de la baisse graduelle du Bremsstrahlung et la disparition d'effets parasites dus à la forte intensité du laser sonde, il y a matière à penser que les marges d'approximations trouvées dans nos mesures constituent une borne supérieure pour toutes les dérivations postérieures à 400 ns. Ces remarques étant en revanche inversées pour des décalages temporels inférieurs, il y a fort à parier qu'il s'agit dans ces cas là d'une sous-estimation de l'erreur commise sur le relevé.

Enfin, on doit noter cependant l'existence de points aberrants, particulièrement dans le cas de la mesure de densité électronique et dont la présence pourrait être expliquée par une stabilité de la position du plasma moins bonne que prévue qui a pour conséquence de faire sonder occasionnellement au laser une partie légèrement différente du plasma que celle qu'il devrait en théorie pointer. Il est en outre possible d'affirmer que dans les cas extrêmes de dépointage lorsque la figure de diffusion Thomson est toutefois encore présente, l'hypothèse selon laquelle la collecte du rayonnement s'effectue orthogonalement à la direction de propagation du laser sonde n'est plus rigoureusement valide. On commet donc une légère erreur en recollant un spectre expérimental par une distribution spectrale théorique appropriée pour une diffusion à 90°.

c) Stratégies d'optimisation du signal d'acquisition

La section efficace associée à la diffusion Thomson étant extrêmement faible, il est impératif d'éliminer au maximum tout signal parasite pouvant perturber la collecte du signal utile. Dans une expérience conduite sur un plasma émissif soumis à un laser sonde, plusieurs signatures spectrales peuvent concourir à compliquer la détection. On en donne ci-dessous la liste dans le cas d'une expérience de diffusion Thomson à 532 nm par ordre décroissant d'influence :

- Lumière « errante » (stray light) : il s'agit de la lumière issue du milieu ambiant, laquelle vient impacter le capteur après des réflexions multiples. Du fait de ce mode de transport court-circuitant l'élément dispersif du spectromètre, la longueur d'onde associée à la lumière n'influe pas sur sa répartition à la surface de l'iCCD. On retrouve donc de la lumière errante à toutes les longueurs d'onde.
- Rayonnement continu du plasma : Combinaison du bremsstrahlung, de l'émission de raies par les particules lourdes, de la recombinaison électronique, et éventuellement d'une émission moléculaire. Son intensité dépend du délai choisi pour l'enregistrement du signal et du temps d'intégration sur l'intensificateur. Il est présent à toutes les longueurs d'onde mais peut être d'intensité non-uniforme.

- Diffusion Rayleigh : Phénomène concurrent du processus Thomson, la diffusion Rayleigh est un mode de propagation de la lumière du laser au sein de plasma via une interaction élastique avec les électrons liés aux particules lourdes. Sa section efficace est d'environ $4 \times 10^{-27} \text{ cm}^2$ à 532 nm dans l'argon à pression atmosphérique [64]. Son signal associé peut être détecté autour de 532 nm mais est parfois d'intensité beaucoup plus forte que le signal correspondant à la diffusion Thomson. Cette constatation peut sembler en désaccord avec le rapport des valeurs des sections efficaces d'occurrence de ces phénomènes respectifs. Il ne faut cependant pas oublier que dans le cas des plasmas froids, la densité d'électrons encore piégés en couche interne excède de beaucoup la densité électronique du plasma, le déséquilibre entre ces deux grandeurs contribuant généralement à largement compenser l'écart de deux ordres de grandeur entre les probabilités de diffusion.
- Courant d'obscurité du capteur : Il s'agit du signal natif enregistré par le détecteur en l'absence de tout rayonnement. Ce bruit est essentiellement dû à des causes thermiques (bruit dit de grenaille) et puise également son origine dans le bruit électronique provoqué par les opérations de remplissage/vidage des lignes de pixels de la caméra. Il est fortement dépendant de la température du capteur et présent à toutes les longueurs d'onde, avec néanmoins une augmentation de son importance relative à l'approche du coin du capteur par où s'effectue la lecture des données.

Une stratégie efficace de lutte contre ces perturbations consiste à adopter une panoplie de mesures adressant individuellement ces problèmes :

La réduction de la lumière errante s'effectue par l'intermédiaire de solutions matérielles étudiées pour réduire au minimum la quantité de photons parasites arrivant au détecteur. On couvre donc la totalité de la voie Thomson ainsi que les voies d'excitation par du papier ou carton noir absorbant, ces dernières débouchant toutes deux sur des trappes à lumière (ou « beam dumps », cf. leur mention en Figure 4.5 par exemple) de manière à éviter toute réflexion parasite. Les parois de la chambre peuvent recevoir des caches absorbants tapissant une grande surface interne, et certaines des fenêtres de la chambre sont orientées à l'angle de Brewster pour filtrer une grande partie de la lumière polarisée résiduelle des lasers. Enfin, des diaphragmes limitant les angles solides de collection de la lumière émise par le plasma sont installés tout le long des voies d'OES et Thomson. La jonction entre la caméra et le spectromètre est couverte d'un drap noir pour éviter toute infiltration de lumière errante.

Le rayonnement du plasma est plus difficile à surmonter étant donnée son caractère indissociable de la présence du milieu émetteur. On peut néanmoins tirer avantage de son caractère non polarisé à l'inverse du rayonnement Thomson et utiliser un polariseur à fort coefficient d'extinction²⁵ pour diminuer la quantité de rayonnement continu collecté sans impacter la quantité d'émission Thomson captée. Outre cela, l'emploi d'une porte temporelle courte de l'ordre de grandeur de la durée

²⁵ Plus de 95 % de rejet pour les photons polarisés orthogonalement à la direction du polariseur, et une transparence meilleure que 80 % pour les photons transmis.

d'impulsion (6 ns voire moins) diminue d'autant la quantité de photons indésirables sans pour autant affecter les photons issus de l'interaction laser – plasma.

La diffusion Rayleigh et le courant d'obscurité sont des contrariétés moins inconfortables qui peuvent néanmoins être atténuées. La première, par l'emploi d'un filtre interférentiel coupe bande placé devant le spectromètre, et rejetant une fine portion spectrale centrée sur la longueur d'onde du laser (de l'ordre de quelques nm). Il faut cependant bien prendre garde à ne pas influencer la collecte du signal Thomson, ce qui peut poser problème lorsque le plasma devient peu dense avec pour conséquence un rapprochement des spots de diffusion vers la longueur d'onde du laser sonde. Dans ces cas là des alternatives basées sur des spectromètres à triple réseau ont été développées par des équipes néerlandaises [65], mais nous n'en avons pas fait l'usage dans ce travail de thèse.

Le bruit du détecteur peut être atténué quant à lui en baissant la température de ce dernier. Dans les travaux ici restitués, une température constante de -10°C a été fixée par effet Peltier à l'iCCD. L'adjonction d'une circulation de fluide caloporteur (usuellement de l'eau) peut permettre de descendre jusqu'à -60°C , mais nous n'avons pas jugé l'utilité de cette amélioration comme étant sensible pour le moment. Aussi avons-nous choisi de conserver la valeur de la température du capteur en l'état.

Nous terminerons cette revue par l'étude de diffusion Raman qui peut apparaître dans certaines conditions. Cet autre processus susceptible de dissiper de façon concurrentielle l'énergie du laser de sonde est un phénomène dont le principe repose sur une diffusion inélastique des photons sur les électrons liés aux corpuscules lourds du plasma, ce transfert d'énergie entraînant une variation dans la fréquence des photons réémis. Ce processus est néanmoins peu gênant car ses modalités d'apparition nécessitent une adéquation entre l'énergie séparant des niveaux atomiques fortement peuplés (i.e généralement bas en énergie) et celle véhiculée par les corpuscules lumineux du laser. A cela, il faut ajouter une faible section efficace d'occurrence du phénomène, d'environ $5.4 \times 10^{-28} \text{ cm}^2$ pour l'argon neutre et $2.12 \times 10^{-28} \text{ cm}^2$ pour l'argon une fois ionisé à 532 nm ([66]-[67]).

Si néanmoins la conjoncture physique est favorable au développement d'une interaction Raman, on observe l'apparition de deux autres émissions symétriques par rapport à la longueur d'onde centrale du laser sonde et le très faible élargissement permet d'usuellement dissiper toute mauvaise interprétation les concernant. La manifestation de la diffusion Raman a déjà été établie pour des plasmas induits par laser sur des échantillons solides [50] et il serait dommageable de ne pas mentionner les possibilités ouvertes par le traitement des données de diffusion Raman. Pour cette raison nous évoquerons ce cas particulier d'interaction laser-matière dans la dernière section de ce chapitre consacrée à la diffusion Thomson sur plasmas induits sur cibles métalliques.

VI) Utilisation potentielle du diagnostic Thomson en LIBS

Beaucoup de résultats ont pu faire l'objet d'un commentaire dans ce chapitre, dont le moindre ne semble pas être à nos yeux la mesure expérimentale des écarts à l'ETL que semble

induire, au moins jusqu'à des délais de l'ordre de 1 microseconde, la mesure de la température d'excitation par le biais d'un graphique de Boltzmann.

Pourtant, à l'heure de la conclusion (provisoire, nous l'espérons) de nos travaux, on pourrait rester sur notre faim en constatant que le diagnostic de plasmas induits sur des cibles solides (très majoritairement générés en LIBS) n'a pu faire l'objet de commentaires de notre endroit. On conçoit bien pourtant qu'il s'agit des plasmas dont le diagnostic pourrait s'avérer potentiellement le plus intéressant pour améliorer la procédure de LIBS sans étalonnage dans le cas précis intéressant les cibles solides (comme les sols pollués).

Par manque de temps, il ne nous a malheureusement pas été possible d'avancer très loin dans cette voie à l'heure actuelle. De nouvelles expériences sont prévues prochainement afin de pallier ce manque, tant à Cracovie qu'à Bourges. Néanmoins les quelques résultats dont nous disposons d'ores et déjà peuvent faire l'objet de remarques succinctes qui clôtureront notre exposé.

On trouvera respectivement en Figure 4.31 un exemple de diagnostic d'imagerie effectuée sur un plasma d'aluminium généré dans l'air à pression atmosphérique par l'intermédiaire d'un laser Nd : YAG doublé à 532 nm via une lentille de focale $f = 10$ cm et délivrant 25 mJ par impulsion. On représente également un exemple de figure de diffusion Thomson sur ce plasma, lors que celui-ci est sondé par un autre laser Nd : YAG à 532 nm focalisé par une lentille de focale $f' = 100$ cm délivrant des impulsions de 50 mJ chacune.

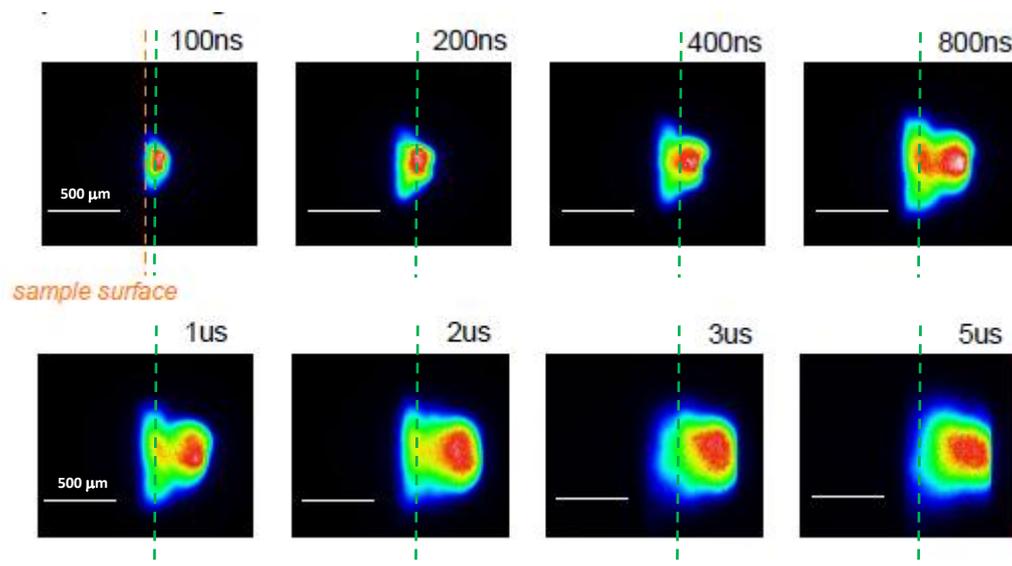


Figure 4.31 : Images du plasma prises à différents délais pour un échantillon d'aluminium ablaté sous air à pression atmosphérique. Paramètres de prises de vue : 20 ns de temps de porte ($t < 1 \mu\text{s}$ de délai) et 50 ms de temps de porte ($t > 1 \mu\text{s}$ de délai). Les pointillés verts désignent la trace du laser Thomson.

Le spectre est volontairement coupé car nous avons placé devant la fente d'entrée du spectromètre, un filtre interférentiel coupe bande (Semrock Razor Edge @ 532 nm) permettant d'éliminer la radiation très intense à 532 nm (due à la diffusion Rayleigh sur le plasma ET sur la surface de l'aluminium) qui autrement aveuglerait complètement le capteur.

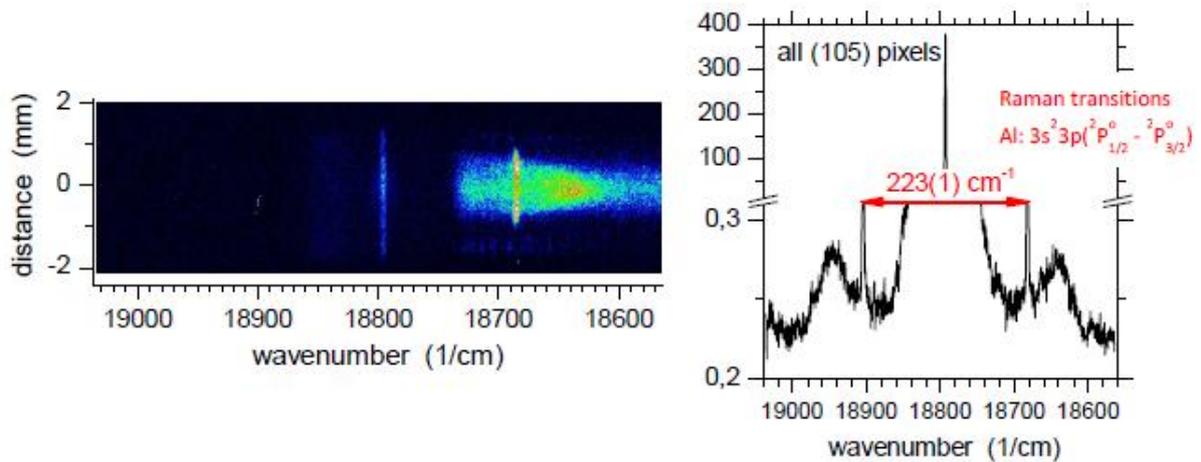


Figure 4.32 : Figure de diffusion Thomson trouvée pour ce plasma à 1 μs de délai et pour 8 ns de temps de porte. A droite le spectre correspondant à l'addition sur 105 pixels verticaux du signal de gauche.

On constate ici que la dynamique du milieu diffère énormément de celle trouvée pour la génération d'un plasma dans un milieu gazeux. Le plasma s'étend tout d'abord radialement à grande vitesse, avant qu'on l'observe, après saturation de la taille du plasma entre 1 et 2 μs , un progressif décollement du milieu par rapport à la surface de l'échantillon (indiquée en orange pointillé).

Dans ces conditions, il va sans dire que l'interaction avec le milieu ambiant prend une importance encore plus significative qu'il conviendrait d'étudier, à l'image des publications dévolues au sujet par le biais de l'émission optique ([68], [69]).

De façon plus intéressante, on constate l'apparition d'un signal Thomson exhibant un bon rapport signal sur fond, lequel nous apprend que le plasma est caractérisé par une densité électronique d'environ $1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et une température tournant entre 30 000 et 35 000 K. Ces mesures méritent d'être affinées, mais si on les compare d'ores et déjà avec celles caractérisant les mesures de la référence [70], on peut établir qu'il existe un facteur 3 entre les mesures de spectroscopie par émission optique et celles dérivées par diffusion Thomson. Cette constatation rejoint celles exprimées dans d'autres travaux comme par exemple [50]

Plus intéressant, on note l'apparition de deux pics symétriques à de la diffusion Raman sur les deux niveaux fondamentaux $3s^23p \ 2P^{\circ}_{1/2}$ et $3s^23p \ 2P^{\circ}_{3/2}$ de l'atome d'aluminium. Ces signaux sont particulièrement enrichissants pour l'analyse (même si à certains délais ils perturbent l'analyse Thomson), car ils permettent de calibrer la densité de particules lourdes au sein du panache et donc permettent d'accéder aux concentrations absolues des espèces contenues au sein du plasma, ce qui est intéressant si l'on veut complètement comparer des résultats issus d'une simulation en regard à des résultats expérimentaux. Des expériences sont en cours afin de déterminer à l'image de l'air et de l'argon les caractéristiques temporelles des plasmas d'ablation à différents délais et différentes positions.

En conclusion, soulignons un fait important que mérite d'être souligné à propos de la potentielle application d'une méthode comme la diffusion Thomson en appui de la spectroscopie LIBS. Nous avons vu dans ce chapitre que la détermination des paramètres du plasma (n_e , T_e) était

expérimentalement plus délicate à mettre en œuvre en diffusion Thomson, mais que la dérivation de ces derniers avait le mérite d'être aisée et de ne pas reposer sur un grand nombre de grandeurs physiques empiriques issues de bases de données (coefficients d'Einstein et élargissement / décalages Stark de raies notamment). A l'inverse nous avons montré que cette détermination pouvait souvent être précise (notamment en ce qui concerne n_e).

Nous pouvons faire bon usage de cette connaissance précise de l'état du plasma. En effet, si on diagnostique de manière indépendante à la technique LIBS les paramètres n_e et T_e il peut être possible de s'appuyer sur ce diagnostic pour pouvoir récolter en parallèle le spectre d'émission associé à cette configuration. De ce spectre, on peut déduire en retour les élargissements et décalages Stark des raies des éléments présents au sein du plasma, **et si le plasma est à l'ETL d'après la comparaison des températures électroniques et d'excitation**, on peut alors tracer un graphique de Boltzmann en intégrant des raies de coefficient d'Einstein inconnu.

On voit bien que la diffusion Thomson par sa puissance et précision diagnostique peut aider en retour à la détermination de nombreux paramètres atomiques utiles pour les procédures CF-LIBS, et ainsi contribuer d'une part à l'élargissement et à l'amélioration de la précision des bases de données disponibles. Ces expériences de doubles diagnostics (Thomson et LIBS) seraient donc, à notre sens, à préconiser à l'avenir, de façon à réexaminer de façon critique des données absolument fondamentales pour la précision de la technique LIBS sans étalonnage.

Bibliographie du chapitre 4

- [1] Bérénice LOUPIAS, E. FALIZE, C. D. GREGORY, T. VINCI, S. PIKUZ, J. WAUGH, Michel KOENIG, A. RAVASIO, W. NAZAROV, C. MICHAUT, S. BOUQUET, Y. KURAMITSU, D. SEIICHI, N. C. WOOLSEY, Y. SAKAWA, H. TAKABE, A. SCHIAVI and S. ATZENI. *Propagation of laser-generated plasma jet in an ambient medium*. Plasma Phys. Control. Fus., 51, 12, 124027, 2009.
- [2] Shinsuke FUJIOKA, N. YAMAMOTO, D. SALZMANN, F. WANG, Y. LI, Q. DONG, S. WANG, Y. ZHANG, Y.-J. RHEE, Y.-W. LEE, J.-M. HAN, D.-H. KWON, J. ZHONG, G. ZHAO, M. TANABE, T. FUJIWARA, Y. NAKABAYASHI, J. ZHANG, H. NISHIMURA, H. TAKABE and K. MIMA. *Laboratory spectroscopy of silicon plasmas photoionized by mimic astrophysical compact objects*. Plasma Phys. Control. Fus., 51, 12, 124032, 2009.
- [3] Shalom ELLEZER. *Interaction of High Power Lasers with Plasmas*. IOP Series in Plasma Physics. Taylor & Francis, 1st edition, 2001.
- [4] Igor B. GORNUSHKIN and Ulrich PANNE. *Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 5, 345-359, 2010.
- [5] Christophe DUTOUQUET and Jörg HERMANN. *Laser-induced fluorescence probing during pulsed-laser ablation for three-dimensional number density mapping of plasma species*. J. Phys. D : Appl. Phys., 34, 3356–3363, 2001.
- [6] Yadav DHEERENDRA, Gupta VARUN and Raj K. THAREJA. *Ground state C₂ density measurement in carbon plume using laser-induced fluorescence spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 10, 986-992, 2009.
- [7] J. C. HIRSCH, Eugene T. KENNEDY, A. NEOGI, John T. COSTELLO, P. NICOLOSI and L. POLETTO. *Vacuum-ultraviolet photoabsorption imaging system for laser plasma plume diagnostics*. Rev. Sci. Instrum. **74**, 2992–2998, 2003.
- [8] Igor B. GORNUSHKIN, C. L. STEVENSON, G. GALBACS, Benjamin W. SMITH and James D. WINEFORDNER. *Measurement and modeling of ozone and nitrogen oxides produced by laser breakdown in oxygen–nitrogen atmospheres*. Appl. Spectrosc., **57**, 1442–1450, 2003.
- [9] Myriam BOUERI, Matthieu BAUDELET, Jin YU, Xianglei MAO, Samuel S. MAO and Richard RUSSO. *Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer*. Appl. Surf. Sci., 255, 24, 9566-9571, 2009.
- [10] Hongchao ZHANG, Jian LU, Zhonghua SHEN and Xiaowu NI. *Investigation of 1.06 μm laser induced plasma in air using optical interferometry*. Opt. Comm., 282, 9, 1720-1723.

[11] Kelly WARNER and Gary M. HIEFTJE. *Thomson scattering from analytical plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 57, 2, 201-241, 2002.

[12] Julien FUCHS. *Les diagnostics optiques pour la FCI*. Cours donné lors de l'école d'été d'aquitaine Ondes et Matière : « Les diagnostics pour les plasmas et leur modélisation », Octobre 2008. Disponible à l'adresse : http://www.math.u-bordeaux1.fr/ecaq/cours_pdf/EcAq2008_14_J.Fuchs.pdf.

[13] A. HIDALGO, F.L. TABARES, D. TAFALLA and B. BRAÑAS. *Self-consistent modelling of supersonic He beam attenuation in the TJII Edge Plasmas*. Proceedings of the 32nd EPS Conference on Plasma Phys. Tarragona, 27 June - 1 July 2005, P-2.084, 2005. Consultable à l'adresse : http://epsppd.epfl.ch/Tarragona/pdf/P2_084.pdf.

[14] Marcus Johannes VAN DE SANDE. *Laser scattering on low temperature plasmas - High resolution and stray light rejection*. Thèse de l'Université Technique de Eindhoven, Mars 2002.

[15] H. J. VAN DER MEIDEN, R. S. AL, Clemens J. BARTH, A. J. H. DONNE, Richard ENGELN, Wim Jan GOEDHEER, Bart DE GROOT, Aart W. KLEYN, Wim R. KOPPERS, Niek J. LOPES CARDOZO, Marc J. VAN DE POL, P. R. PRINS, Daan C. SCHRAM, Amy E. SHUMACK, P. H. M. SMEETS, Wouter A. J. VIJVERS, Jeroen WESTERHOUT, G. M. WRIGHT, and Gerard J. VAN ROOIJ. *High sensitivity imaging Thomson scattering for low temperature plasma*. Rev. Sci. Inst., 79, 013505, 2008.

[16] Ian H. HUTCHINSON. *Principles of plasma diagnostics*. Cambridge University Press, 2nd edition, 2002.

[17] A. J. H. DONNE, N. C. LUHMANN Jr., H.K. PARK. *Imaging Techniques for Microwave Diagnostics*. Présentation donnée à l'occasion du congrès Plasma Diagnostics 2010, Pont-à-Mousson, Avril 2010. Document accessible sur le site internet du congrès à l'adresse : <https://roquefort.nancy-universite.fr/CONGRES/DOCUMENT/protutorial.zip>.

[18] H. HOSODA, M. NAKAI, H. FURKAWA, T. WATARI, H. AZECHI, N. IZUMI, Y. ARIKAWA., Y. SAKAWA, S. DONO, T. FUJIWARA and K. MIMA. *Development of TOF Neutron Spectrometer for the measurement of degenerated plasma in Fast Ignition experiment*. J. Phys. : Conf. Ser., 112, 032079, 2008.

[19] J. P. GUNN. *Electric probes in tokamaks*. Présentation donnée à l'occasion du congrès Plasma Diagnostics 2010, Pont-à-Mousson, Avril 2010. Document accessible sur le site internet du congrès à l'adresse : <https://roquefort.nancy-universite.fr/CONGRES/DOCUMENT/protutorial.zip>.

[20] Kzrysztof DZIERŻEGA, Karol MUSIOŁ, Bartłomiej POKRZYWKA, and Witold ZAWADZKI. *Measurements of Stark widths and shifts of Ne I lines using degenerate four-wave mixing and Thomson scattering methods*. Spectrochim. Acta Part B, 61, 7, 850-855, 2006.

[21] A. M. ZHELTIKOV. *Coherent anti-Stokes Raman scattering: from proof-of-the-principle experiments to femtosecond CARS and higher order wave-mixing generalizations*. J. Raman Spectrosc., 31, 8-9, 653-667, 2000.

[22] Joseph D. HUBA. *NRL Plasma Formulary*. Naval Research Laboratory. Téléchargeable ou à commander à l'adresse <http://wwwppd.nrl.navy.mil/nrlformulary/>.

- [23] John SHEFFIELD. *Plasma Scattering of Electromagnetic Radiation*. Academic Press, London, 1975.
- [24] Christian STENZ. *Les diagnostics optiques actifs*. Cours donné lors de l'école d'été d'aquitaine Ondes et Matière : « Les diagnostics pour les plasmas et leur modélisation », Octobre 2008. Cours accessible en version pdf à l'adresse internet suivante : http://www.math.u-bordeaux1.fr/ecag/cours_pdf/EcAq2008_12_Ch.Stenz.pdf.
- [25] John David JACKSON. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, seconde édition, 1975.
- [26] Jean Marcel RAX. *Physique des plasmas*. Dunod, Paris, 2005.
- [27] Edwin E. SALPETER. *Electron Density Fluctuations in a Plasma*. Phys. Rev., 120, 1528–1535, 1960.
- [28] Grégoire TRAVAILLE, Agata MENDYS, Krzysztof DZIERŻEGA, Stéphane PELLERIN, Bartłomiej POKRZYWKA, Emmanuelle THOUIN, Bruno BOUQUET and Lionel CANIONI. *Study of heating effects during Thomson scattering in laser induced plasma in air*. Contr. Soumis pour publication dans Contr. Plasma Phys.
- [29] Bartłomiej POKRZYWKA. *Electron induced collisional population decay rates for levels of $3p^54s$ and $3p^54p$ manifolds of Ar I in plasma*. Phys. Scr., 66, 6, 437-443, 2002.
- [30] H. J. VAN DER MEIDEN, R. S. AL, Clemens J. BARTH, A. J. H. DONNE, Richard ENGELN, Wim Jan GOEDHEER, Bart DE GROOT, Aart W. KLEYN, Wim R. KOPPERS, Niek J. LOPES CARDOZO, Marc J. VAN DE POL, P. R. PRINS, Daan C. SCHRAM, Amy E. SHUMACK, P. H. M. SMEETS, Wouter A. J. VIJVERS, Jeroen WESTERHOUT, G. M. WRIGHT, and Gerard J. VAN ROOIJ. *High sensitivity imaging Thomson scattering for low temperature plasma*. Rev. Sci. Inst., 79, 013505, 2008.
- [31] Krzysztof DZIERŻEGA, Agata MENDYS, Stéphane PELLERIN, Emmanuelle THOUIN, Grégoire TRAVAILLE, Bruno BOUSQUET, Lionel CANIONI and Bartłomiej POKRZYWKA. *Thomson scattering from laser induced plasma in air*. J. Phys. : Conf. Ser., 227, 1, 012029, 2009.
- [32] D. E. EVANS and J. KATZENSTEIN. *Light scattering in laboratory plasmas*. Rep. Prog. Phys. 32, 207–271, 1969.
- [33] Carlos ARAGÓN, Felix PEÑALBA, and Jose Antonio AGUILERA. *Spatial distributions of the number densities of neutral atoms and ions for the different elements in a laser induced plasma generated with a Ni-Fe-Al alloy*. Anal. Bioanal. Chem., 385, 2, 295-302, 2006.
- [34] Nikola KONJEVIĆ, Miodrag IVKOVIĆ and Svetozar JOVICEVIĆ. *Spectroscopic diagnostics of laser-induced plasmas*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 593-602, 2010.
- [35] Yuri RALCHENKO, A.E. KRAMIDA, and J. READER. NIST Standard Reference Database 78 : Atomic Spectra Database. Accessible à l'adresse : <http://www.nist.gov/physlab/data/asd.cfm>.
- [36] John. F. READY. *Effects of high-power laser radiation*. Academic Press, New York, 1971.
- [37] Yakov Borisovitch ZEL'DOVICH and Yuri P. RAIZER. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Dover Publications, New York, 2002.

- [38] Igor B. GORNUSHKIN, S. V. SHABANOV, Nicolo OMENETTO, James D. WINEFORDNER. *Nonisothermal asymmetric expansion of laser induced plasmas into vacuum*. J. Appl. Phys., 100, 7, 073304, 2006.
- [39] Stéphane LAVILLE, François VIDAL, Tudor W. JOHNSTON, Mohamad CHAKER, Boris LE DROGFF, Olivier BARTHELEMY, Joëlle MARGOT, and Mohamad SABSABI. *Modeling the time evolution of laser-induced plasmas for various pulse durations and fluences*. Phys. Plasmas, 11, 2182-2190, 2004.
- [40] Norio TSUDA, Yoshiyuki UCHIDA and Jun YAMADA. *Spectroscopic measurement of high-pressure argon plasma produced by excimer laser*. Jap. J. Appl. Phys., 36, 7B, 4690-4694, 1997.
- [41] F. WERITZ, S. RYAHY, D. SCHAURICH, A. TAFFE and G. WILSCH. *Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 60, 7-8, 1121-1131, 2005.
- [42] Sahar DARWICHE, Malek BENMANSOUR, Nir ELIEZER, and Daniel MORVAN. *Investigation of optimized experimental parameters including laser wavelength for boron measurement in photovoltaic grade silicon using laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 65, 8, 738-743.
- [43] air Liquide. *Encyclopédie des gaz*. Base de données accessible sur internet à l'adresse : <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp>.
- [44] Jean-Baptiste SIRVEN, Bruno BOUSQUET, Lionel CANIONI, and Laurent SARGER. *Time-resolved and time-integrated single-shot laser-induced plasma experiments using nanosecond and femtosecond laser pulses*. Spectrochim. Acta Part B, 59, 1033-1039, 2004.
- [45] Carlos ARAGÓN and Jose Antonio AGUILERA. *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods*. Spectrochim. Acta Part B, 63, 893-916, 2008.
- [46] Heh-Young MOON, Kathleen K. HERRERA, Nicolo OMENETTO, Benjamin W. SMITH, James D. WINEFORDNER. *On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochim. Acta Part B, 64, 702-713, 2009.
- [47] M. THIYAGARAJAN, J. E. SCHARER. *Experimental Investigation of 193-nm Laser Breakdown in air*. IEEE Trans. Plasma Sci., 36, 5, 2512-2521, 2008.
- [48] S. YALCIN, D. R. CROSLEY, G. P. SMITH and Gregory W. FARIS. *Influence of ambient conditions on the laser air spark*. Appl. Phys. B, 68, 121-130, 1999.
- [49] Salvatore AMORUSO, Roberto BRUZZESE, Nicola SPINELLI and R. VELOTTA. *Characterization of laser-ablation plasmas*. J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys., 32, R131-R172, 1999.
- [50] A. DELSERIEYS, F. Y. KHATTAK, Ciaran L. S. LEWIS, and Dave RILEY. *Optical Thomson scatter from a laser-ablated magnesium plume*. J. Appl. Phys., 106, 083304, 2009.

- [51] Sivanandan S. HARILAL. *Spatial and Temporal Evolution of argon Sparks*. Appl. Opt., 43, 19, 3931-3937, 2004.
- [52] Marc LONGENECKER, Lutz HÜWEL, Lou CADWELL, and Deborah NASSIF. *Laser-generated spark morphology and temperature records from emission and Rayleigh scattering studies*. Appl. Opt., 42, 6, 990-996, 2003.
- [53] Lou CADWELL and Lutz HÜWEL. Time-resolved emission spectroscopy in laser-generated argon plasmas—determination of Stark broadening parameters. J. Quant. Spectro. Rad. Transf., 83, 579-598, 2004.
- [54] Tanguy AMODEO. *Caractérisation de l'interaction d'aérosols avec un plasma induit par laser : application à la métrologie de nanoparticules manufacturées*. Thèse de l'Université Picardie Jules Verne, Octobre 2008.
- [55] Manabu TANAKA and Masao USHIO. *Plasma state in free-burning argon arc and its effect on anode heat transfer*. J. Phys. D : Appl. Phys., 32, 1153-1162, 1999.
- [56] S.C. SNYDER, L.D. REYNOLDS, J.R. FINCKE, G.D. LASSAHN, J.D. GRANDY, et T.E. REPETTI. *Electron-temperature and electron-density profiles in an atmospheric-pressure argon plasma jet*. Phys. Rev. E, 50, 519 (1994)
- [57] Anthony B. MURPHY. *Electron heating in the measurement of electron temperature by Thomson scattering: are thermal plasmas thermal ?*. Phys. Rev. Lett., 89, 025002, 2002.
- [58] Anthony B. MURPHY. *Thomson scattering diagnostics of thermal plasmas: Laser heating of electrons and the existence of local thermodynamic equilibrium*. Phys. Rev. E, 69, 016408, 2004.
- [59] Krzysztof DZIERŻEGA, Witold ZAWADZKI, Bartłomiej POKRZYWKA and Stéphane PELLERIN. *Experimental investigations of plasma perturbation in Thomson scattering applied to thermal plasma diagnostics*. Phys. Rev. E, 74, 026404, 2006.
- [60] Thomas Peter HUGHES. *Plasmas and laser light*. Adam Hilger, Bristol, 1975.
- [61] R. S. DEVOTO. *Transport coefficients of ionized argon*. Phys. Fluids, 16, 5, 616-623, 1973.
- [62] L. E. CRAM. *Statistical evaluation of radiative power losses from thermal plasmas due to spectral lines*. J. Phys. D : Appl. Phys., 18, 3, 1985.
- [63] V. M. LELEVKIN, D. K. OTORBAEV, and D.C. SCHRAM. *Physics of Non-Equilibrium Plasmas*. North-Holland, Amsterdam, 1992.
- [64] Maarten SNEEP, Wim UBACHS. *Direct measurement of the Rayleigh scattering cross section in various gases*. J. Quant. Spectrosc. Rad. Tranf., 92, 293-310, 2005.
- [65] E. R. KIELFT, C. H. J. M. GROOTHUIS, J. J. A. M. VAN DER MULLEN, and V. BANINE. *Subnanosecond Thomson scattering setup for space and time resolved measurements with reduced background signal*. Rev. Sci. Instrum., 76, 093503, 2005.

[66] A. W. DE SILVA and G. C. GOLDENBAUM. *Plasma diagnostics by light scattering*. In: *Methods of Experimental Physics*, H.R. Griem and R.H. Lovberg, editors, 61–113, Academic Press, New York, 1970.

[67] C. M. PENNEY, R.L. ST. PETERS, and M. LAPP. *Absolute rotational Raman cross sections for N₂, O₂ and CO₂*. *Journ. Opt. Soc. Am.*, 64, 1974.

[68] Gabriele CRISTOFORETTI, G. LORENZOTTI, Stefano LEGNAOLI, and Vincenzo PALLESCHI. *Investigation on the role of air in the dynamical evolution and thermodynamic state of a laser induced aluminium plasma by spatial- and time-resolved spectroscopy*. *Spectrochim. Acta Part B*, 65, 9-10, 787-796.

[69] Qian Li MA, Vincent MOTTO-ROS, W. Q. LEI, Myriam BOUERI, X. S. BAI, L. J. ZENG, H. P. ZENG and Jin YU. *Temporal and spatial dynamics of laser-induced aluminum plasma in argon background at atmospheric pressure: Interplay with the ambient gas*. *Spectrochim. Acta Part B*, in press.

[70] Olivier BARTHELEMY, Joëlle MARGOT, Stéphane LAVILLE, François VIDAL, Mohamed CHAKER, Boris Le DROGOFF, Tudor W. JOHNSTON, and Mohamad SABSABI. *Investigation of the State of Local Thermodynamic Equilibrium of a Laser-Produced Aluminum Plasma*. *Appl. Spectrosc.*, 59, 4, 529-536, 2005.

Conclusions de ce travail

Le travail mené dans le cadre de cette cotutelle de thèse avec le BRGM avait pour double but d'examiner les performances de la technique de LIBS dite sans étalonnage externe (ou CF-LIBS) et discuter de son application dans la détermination de pollution par métaux lourds des sols pollués.

Pour répondre à ce double impératif, nous avons dans le chapitre 2 de ce mémoire de thèse réalisé de nombreuses expériences sur une grande diversité d'appareillages afin d'établir un ensemble de recommandations quant à l'utilisation de la technique d'analyse CF-LIBS. Ce chapitre a permis de conclure sur la pertinence et les difficultés de l'analyse sans étalonnage dans le cas de matrices complexes. Les chapitres 3 et 4 de ce travail quant à eux ont porté sur des travaux théoriques et expérimentaux permettant d'explicitier les erreurs résiduelles dans les déterminations des concentrations élémentaires des composés présents dans les matrices étudiées au chapitre 2. Par la détermination des divers phénomènes physiques responsables de ces erreurs, ces études nous ont en retour autorisés à enrichir notre discussion de nouveaux critères d'utilisation de la méthode LIBS sans étalonnage.

Pour ce qui concerne les aspects purement applicatifs de la méthode CF-LIBS considérés au chapitre 2, nous avons pu établir dans un premier temps que l'analyse complète et précise de la composition d'une matrice est à l'heure actuelle un objectif toujours difficile d'atteinte en LIBS sans étalonnage. On peut distinguer trois causes à cela. Premièrement, il peut exister un nombre significatif de transitions d'intérêt tombant en dehors de la gamme spectrale du spectromètre utilisé, ce qui peut nous conduire à négliger le traitement d'éléments pourtant présents dans la matrice. En second lieu, nous avons pointé du doigt qu'un certain nombre d'éléments chimiques (parmi lesquels on compte les halogènes et les gaz nobles, ou des éléments essentiels au traitement comme les composés organiques) ne semblent pas toujours respecter l'équilibre thermodynamique local en LIBS, et ce même quand cette hypothèse semble justifiée pour d'autres éléments au sein du plasma (les éléments métalliques notamment). Il est donc impossible de les inclure dans un diagnostic comme un diagramme de Boltzmann, de façon à en déduire leurs concentrations. Enfin, nous avons pu mettre en évidence que la relation de fermeture imposant de fixer la somme des concentrations à 1 induisait par ce biais de partager les incertitudes pesant sur les concentrations des composés majoritaires avec celles des composés mineurs, provoquant ainsi des erreurs de justesse pour les éléments métalliques en traces pouvant aller jusqu'à plusieurs centaines de pourcents d'écart.

Il est néanmoins possible de ne raisonner que sur une partie de la matrice en éliminant du traitement les contributions spectrales des éléments les plus problématiques. La CF-LIBS dans cette configuration devient une méthode semi-quantitative puisque seuls des rapports de concentrations inter-élémentaires peuvent être déduits de cette analyse. En calculant le ratio de tous les éléments

par rapport à un composé de référence comme le silicium, très présent dans les sols, il devrait alors être possible de toutes les déduire par simple mesure de la concentration absolue de ce seul élément. Nos résultats montrent dès lors qu'il est parfaitement possible de dériver des ratios de teneurs élémentaires caractérisés par des incertitudes de l'ordre de 10 à 20 %, tandis que l'incertitude pesant sur les ratios impliquant des éléments mineurs (comme les métaux lourds) présentent des incertitudes beaucoup plus grandes.

Dans les cas précis constitués par ces éléments en faible concentration, nous avons mis en évidence la très forte sensibilité des ratios de teneurs élémentaires à différents facteurs qu'il conviendrait de maîtriser si l'on veut pouvoir augmenter les performances de la technique sans étalonnage. Ces facteurs sont :

- La valeur de la température du plasma dont un changement de l'ordre de 15 % peut conduire à générer un facteur 2 dans la valeur du rapport de concentration liant un majeur et une trace (par exemple le chrome et le cobalt comme montré pour un alliage certifié dans le chapitre 2).
- Un second facteur provient des paramètres physiques des raies de désexcitation des éléments lourds. Une étude à ce sujet nous a montré qu'il existait encore beaucoup de travail à faire sur ces éléments, notamment pour réduire les erreurs d'appréciation sur les valeurs des coefficients d'Einstein pour la désexcitation radiative de ces éléments parfois connus avec des incertitudes supérieures à 50 %.
- Enfin, nous avons également pu mettre en évidence que les questions de l'intégration spatiale du rayonnement du plasma pouvaient significativement altérer la détermination des ratios de teneurs élémentaires d'un matériau. Il serait donc recommandable d'utiliser a minima l'émission d'une portion bien choisie du plasma (i.e. celle pour laquelle les conditions d'imposition de l'ETL sont les plus favorables), et même d'utiliser systématiquement une procédure d'inversion d'Abel de manière à s'affranchir d'effets de moyenne qui dégradent l'analyse.

Le traitement de la question de l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) centrale en CF-LIBS, s'est fait par le biais d'un modèle collisionnel-radiatif simulant un plasma d'aluminium, corps pur très étudié en LIBS et présent de façon significative dans les sols. Elle a permis de mettre en évidence les insuffisances du critère de Mac Whirter et de présenter des critères alternatifs valables respectivement pour l'atome d'aluminium et l'ion aluminium une fois ionisé dans toute la gamme de températures habituellement rencontrées en LIBS. Ces critères peuvent bien entendu être appelés à être affinés, mais il demeure à notre sens fondamental de ne pas accorder trop de confiance dans l'évolution en température de la densité critique telle que donnée par le critère de Mac Whirter.

Cette étude se continue actuellement sur d'autres éléments, et nous semble une voie prometteuse de manière à permettre le diagnostic dans un plasma multi-élémentaire des éléments pouvant être analysés par le biais d'un modèle ETL, et les autres éléments, requérant eux l'usage de modélisations plus élaborées et décrites au chapitre 3. A ce titre, soulignons qu'un traitement de type collisionnel-radiatif (et non ETL comme en CF-LIBS) de l'émission d'éléments composant des matrices organiques

présentes au sein du plasma semble à l'heure actuelle une des voies les plus sûres de correctement traiter l'émission de ces composés.

L'application du formalisme dérivé dans le chapitre 3 de manière non stationnaire pour étudier l'émission d'un plasma transitoire d'aluminium a permis de surcroît de montrer que les méthodes sans étalonnage utilisant des spectres intégrés temporellement sur des durées de l'ordre de la microseconde ne devraient pas être utilisées en raison de la mésestimation que celles-ci induisent dans le relevé de la température moyenne du plasma (jusqu'à plus de 20 % d'écart relatif). Des temps d'intégration de quelques centaines de nanosecondes au maximum seraient plus susceptibles de refléter la réalité de l'évolution du plasma. Nous avons également mis en évidence qu'au delà de quelques microsecondes, la physique du plasma semble rentrer dans une phase de relative stabilité temporelle en termes d'équilibre d'ionisation, mais également d'aspect émissif dans les conditions théoriques et expérimentales qui ont été ici investiguées. Cette remarque nous paraît constituer un délai minimum pour la collection de l'émission du milieu. Ce constat est d'autant plus prégnant, que nous avons mis en évidence par le biais d'un modèle du type de celui décrit au chapitre 3 la persistance d'effets hors ETL nuisibles à la bonne marche d'une analyse CF-LIBS à des délais pouvant aller jusqu'à plus d' $1 \mu\text{s}$ dans nos conditions expérimentales.

Enfin, nous avons pu montrer que l'utilisation de graphiques de Boltzmann pour la déduction de la température d'excitation du plasma, pouvait s'accompagner d'erreurs importantes par le biais du choix de raies présentant des recouvrements intempestifs avec d'autres transitions plus faibles et du fait de notre relative méconnaissance des valeurs associées aux paramètres physiques associées aux transitions d'intérêt. Un outil tel qu'un graphe de Boltzmann ne devrait donc pouvoir se servir que de raies bien isolées et bien connues (moins de 5 à 10 % d'erreur relative sur la valeur d'un coefficient d'Einstein par exemple) de manière à prédire avec justesse les caractéristiques physiques du milieu.

Enfin le chapitre 4 a été l'occasion de discuter des apports fournis par la technique de diffusion Thomson dans notre compréhension de l'évolution des plasmas LIBS et dans l'utilisation de cette technique complémentaire à la LIBS pour la détermination des paramètres structurels utiles pour la conduite d'analyse en LIBS sans étalonnage.

L'utilisation de la diffusion Thomson pour la recherche des conditions d'existence de l'ETL a été effectuée dans le cas de plasmas générés dans l'air et l'argon, deux gaz simples utilisés comme gaz tampon en LIBS et dont l'importance dans l'explication de l'expansion et du refroidissement du panache a été maintes fois soulignée dans la littérature. Nos études couplant ce diagnostic et un diagnostic parallèle en LIBS semblent indiquer que dans nos conditions expérimentales, le plasma semble hors d'équilibre jusqu'à des instants égaux au minimum à une microseconde. Ce constat est révélé par la différence significative semblant séparer la température électronique du plasma dérivée par diffusion Thomson, et la température d'excitation de l'argon elle-même induite par le tracé de graphiques de Boltzmann.

De façon à consolider ces arguments, nous avons pris soin d'effectuer des mesures prenant en compte dans les mesures de Diffusion Thomson les effets de chauffage et de photo-ionisation du plasma détériorant la qualité des mesures de densité électronique et de température, et en réalisant

de façon symétrique des mesures de température d'excitation en LIBS par le biais de spectres résolus en temps et en espace via l'usage d'une ICCD et d'une procédure d'inversion d'Abel.

Dans nos conditions d'expériences, notre constat de non respect de l'ETL jusqu'à des délais égaux à 1 μs , mêlé d'expériences complémentaires portant sur l'imagerie du plasma, semble confirmer le caractère toujours défavorable de la physique radiative du plasma pour une analyse sans étalonnage à 1 μs de délai comme cela avait été supputé dans le chapitre 3. Les mesures de diffusion Thomson et d'imagerie semblent indiquer là encore l'existence d'une plage optimale pour l'application d'une telle méthode dans une gamme de délais comprise entre 2 μs et 4 5 μs . En conséquence de quoi, pour des plasmas générés à des irradiances typiques de la LIBS (quelques 10 $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$), nous recommandons plutôt d'attendre des délais de l'ordre de plusieurs microsecondes pour récolter le signal qui permettra ensuite d'enclencher une analyse LIBS sans étalonnage.

En fin de chapitre 4 nous avons également montré comment les faibles incertitudes pesant en diffusion Thomson sur les mesures de densité et température électroniques, pouvaient permettre de réaliser des mesures de coefficients spectroscopiques encore non accessibles pour certains éléments comme les métaux lourds. La présentation succincte de premiers résultats de diffusion Thomson sur un plasma généré à partir d'une cible solide d'aluminium laisse augurer de ce à quoi pourraient ressembler dans le futur des expériences mixtes diffusion Thomson / LIBS pour la détermination des grandeurs dont la connaissance est cruciale en CF-LIBS.

De manière générale, à l'heure du bilan de ce travail de thèse, il est important de pouvoir conclure sur la faisabilité générale d'une méthode sans étalonnage dans l'étude de sols pollués par métaux lourds. Au-delà des recommandations récapitulées dans cette conclusion, notre jugement sur la spectroscopie sur plasma induit par laser sans étalonnage est que la CF-LIBS ne peut pas être considérée à l'heure actuelle comme compétitive d'un point de vue analytique au sens strict du terme, i.e. pour pouvoir réaliser une analyse juste et précise de tous les éléments contenus dans un sol pollué, à l'inverse d'autres techniques, comme celles basées sur un étalonnage allant de la méthode standard uni-variée (courbe de calibration) à des méthodes de chimométrie.

Néanmoins, à l'heure actuelle, son intérêt peut résider dans une pré-détermination de la matrice du sol considéré, ce qu'il semble tout à fait possible de réaliser à la fois au vu de nos expériences, et des propositions d'amélioration du protocole CF-LIBS détaillées dans ce manuscrit. L'intérêt de la CF-LIBS serait donc d'identifier dans un premier temps la matrice la plus proche de celle de l'échantillon, avant d'effectuer une mesure quantitative à l'aide d'un modèle adapté à cette matrice, par exemple par le biais d'une méthode multi-variée.

Une autre piste importante actuellement suivie par les travaux d'Amina Ismaël ici à Bordeaux consiste à mettre en place des dispositifs permettant de contrôler suffisamment l'expérience LIBS, de façon à réduire les sources de fluctuations et à disposer de données en entrée du traitement avec la meilleure fiabilité possible. L'adoption des recommandations qui découleront de ce travail ne pourra bien entendu qu'améliorer à la fois la performance d'une méthode sans étalonnage ou hybride avec méthode multi variée.

Naturellement, la détermination de la matrice sera théoriquement de plus en plus précise en CF-LIBS à mesure que notre connaissance du plasma et de ses propriétés d'émission fera l'objet d'études précises. A ce titre, il nous semble fondamental de mentionner clairement, qu'outre la poursuite nécessaire d'études permettant d'affiner les critères d'utilisation esquissés dans ce travail, un effort significatif doit être entrepris pour poursuivre l'objectif d'étendre les données atomiques actuellement à la disposition des chercheurs en LIBS. Sans cette prise d'initiative salutaire, il y a de fortes chances pour que la performance de méthodes basées aussi fortement sur une hypothèse d'ETL soit durablement entachée d'erreurs de justesse, au détriment de la qualité de prédiction de la méthode.

Liste des publications de M. Grégoire Travaillé

(date : 24/05/2011)

2008

Laser produced nanocavities in silica and sapphire: a parametric study,

L. Hallo, A. Bourgeade, **G. Travaillé**, V. T. Tikhonchuk, B. Nkonga and J. Breil

J. Phys. : Conf. Ser., 112, 022085 (2008)

Formation of nanocavities in dielectrics: influence of equation of state,

L. Hallo, A. Bourgeade, C. Mézel, **G. Travaillé**, D. Hébert, B. Chimier, G. Schurtz, V.T. Tikhonchuk

Appl. Phys. A, 92 (4), 837 (2008)

Formation of nanocavities in dielectrics: A self-consistent modeling,

C. Mézel, L. Hallo, A. Bourgeade, D. Hébert, V. T. Tikhonchuk, B. Chimier, B. Nkonga, G. Schurtz, and **G. Travaillé**

Phys. Plasmas, 15, 093504 (2008)

Development of a mobile system based on laser-induced breakdown spectroscopy and dedicated to in situ analysis of polluted soils

B. Bousquet, **G. Travaillé**, A. Ismaël, L. Canioni, K. Michel-Le Pierrès, E. Brasseur, S. Roy, I. le Hecho, M. Larregieu, S. Tellier, M. Potin-Gautier, T. Boriachon, P. Wazen, A. Diard, S. Belbèze

Spectrochim. Act. : Part B, 63, 1085 (2008)

2009

Local thermodynamic equilibrium and related metrological issues involving collisional-radiative model in laser-induced aluminum plasmas,

G. Travaillé, O. Peyrusse, B. Bousquet, L. Canioni, K. Michel-Le Pierres, S. Roy

Spectrochim. Act. : Part B, 64, 931 (2009)

2010

Thomson scattering from laser induced plasma in air

K. Dzierzega, A. Mendys, S. Pellerin, E. Thouin, **G. Travaillé**, B. Bousquet, L. Canioni and B. Pokrzywka

Accepté pour publication dans *J. Phys. : Conf. Ser*

2011

Study of heating effects during Thomson scattering in laser induced plasma in air

G. Travaillé, A. Mendys, K. Dzierzega, S. Pellerin, B. Pokrzywka, E. Thouin, B. Bousquet, and L. Canioni

Contrib. Plasma Phys., 51, 2-3, (2011)

In Situ Semi-Quantitative Analysis of Polluted Soils by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

A. Ismaël, B. Bousquet, K. Michel-Le Pierres, **G. Travaillé**, L. Canioni and S. Roy
Appl. Spectrosc., 65, 5, (2011)

Résumé

Aujourd'hui encore, malgré l'utilisation de techniques spectrochimiques de référence, l'aspect quantitatif de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS) reste largement en friche du fait d'effets de matrice incapacitants. La LIBS sans étalonnage (CF-LIBS) est une des façons considérées par la communauté scientifique afin de relever ce défi. Malgré ses postulats d'idéalité du plasma (ETL, homogénéité et stationnarité du plasma), à l'heure actuelle peu d'études extensives ont été développées afin de réaliser une évaluation critique de la méthode.

A l'aide d'outils théoriques (modèle collisionnel-radiatif développé pour l'Aluminium, Argon et Cadmium) et expérimentaux (expérience de Diffusion Thomson) tirant leur origine de la physique des plasmas, ainsi que de cas pratiques d'analyses, nous tenterons d'établir le cahier des charges le plus favorable à l'analyse quantitative par CF-LIBS. L'application de cette méthode à l'analyse d'échantillons complexes (minéraux et sols pollués) sera discutée à l'aune de nos résultats et des connaissances actuellement disponibles en la matière.

Summary

Despite the existence of many benchmarked spectrochemical analysis techniques in the field of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), the quantitative analysis holds of the laser induced plasma still holds a huge number of analytical drawbacks, the occurrence of matrix effects not being the slightest among those ones.

Calibration-Free LIBS was historically developed to address specifically those aspects, and has already reached a high level of maturation for the analysis of simple metallic or soil samples. Unfortunately, in spite of the strong assumptions that need to be necessarily considered in the CF-LIBS algorithm (such as Local Thermodynamic Equilibrium, and the homogeneity and stationnarity of the plasma), only a few number of contributions have been devoted to the critical assessment of the latter postulates to date.

Thanks to the help of several case tests and theoretical (collisional-radiative model depicting aluminum, argon and cadmium plasmas) and experimental concepts originating from the field of plasma physics (Thomson-Scattering experiments intended to validate our results), we will focus our study on the research and development of novel experimental criteria that would allow an experimentalist to set up and analyze a CF-LIBS experiment in the least unfavourable theoretical and experimental conditions.

We will eventually apply our new considerations on the prediction of the CF-LIBS analysis efficiency, coming to the specific field of interest of analysis of geophysical samples (such as soils polluted by heavy metals). A special interest will be paid on the latest developments appearing nowadays in the field of LIBS, and devote a part of our debate on the expectancies that will have to be fulfilled in order to highen the analysis potential of LIBS.