



HAL
open science

Analyse isotopique directe des solides par spectroscopie des plasmas d'ablation laser

Kévin Touchet

► **To cite this version:**

Kévin Touchet. Analyse isotopique directe des solides par spectroscopie des plasmas d'ablation laser. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS435 . tel-03616296

HAL Id: tel-03616296

<https://theses.hal.science/tel-03616296>

Submitted on 22 Mar 2022

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE DE
SORBONNE PREPAREE AU COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES**

Ecole doctorale n°388

Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

Thèse de doctorat de Chimie physique et chimie analytique

Par

Kévin TOUCHET

**Analyse isotopique directe des solides par
spectroscopie des plasmas d'ablation laser**

Thèse présentée et soutenue au CEA Paris-Saclay, le 22 septembre 2020

Composition du Jury :

Christophe DUTOUQUET	Ingénieur-chercheur, INERIS	Rapporteur
Fabien POINTURIER	Ingénieur-chercheur, CEA DAM Ile-de-France	Rapporteur
Farzaneh AREFI-KHONSARI	Professeure, LISE, CNRS-Sorbonne Université	Examinatrice
Isabelle LE HECHO	Maître de conférences, IPREM, UPPA	Examinatrice
Gérard HENRION	Directeur de recherche, IJL, CNRS-Université de Lorraine	Examinateur
Frédéric CHARTIER	Directeur de recherche, DPC, CEA Paris-Saclay	Directeur de thèse
Jean-Baptiste SIRVEN	Ingénieur-chercheur, LANIE, CEA Paris-Saclay	Encadrant
Jörg HERMANN	Directeur de recherche, LP3, Aix-Marseille Université-CNRS	Co-Directeur de thèse, invité

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Je remercie particulièrement mes deux directeurs de thèse ainsi que mon encadrant, Frédéric CHARTIER, Jörg HERMANN et Jean-Baptiste SIRVEN, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse passionnante. Trois ans de thèse, cela peut paraître beaucoup mais cela est passé si vite ! Je tiens à les remercier pour leurs accompagnements, leurs encouragements ainsi que pour tout ce qu'ils m'ont appris.

Je tiens également à remercier Thomas VERCOUTER, chef du laboratoire, qui a permis la réalisation de cette thèse grâce aux financements obtenus.

Mes remerciements vont également à Céline QUERE, la figure de l'ombre sans qui aucunes des manip ne fonctionneraient, pour son implication et surtout pour son soutien dans les moments difficiles.

Je remercie Hélène ISNARD pour nous avoir formé à sa noble technique d'analyse (l'ICP-MS) et pour avoir certifié nos poudres permettant ainsi notre étude. Mais également pour ses nombreux conseils et son implication. Je remercie aussi Daniel L'HERMITE, avec qui j'ai travaillé en collaboration pour les mesures CF-LIBS et la calibration des spectromètres, et pour les nombreuses discussions. Mais aussi Michel TABARANT pour ses nombreux conseils, pour m'avoir présenté la GD-MS et pour les nombreuses discussions et enfin je remercie Jean-Luc LACOUR et Alexandre SEMEROK pour m'avoir permis d'utiliser le laser femtoseconde et pour leurs aides durant la réalisation du montage optique.

Plus largement je tiens à remercier les nombreuses personnes du SEARS pour leurs aides diverses et pour les bons moments. Je pense notamment à mon collègue de bureau, Ayoub LADACI, d'avoir accepté « un chimiste », mais également Erwan et Gauthier, Luisa, Edouard, Angélique, Bassem, Adeline, Gabriel, Margaux et tant d'autres...

Je tiens à remercier Sylvain LEBLOND de m'avoir permis de participer aux journées de vulgarisations scientifiques et pour sa bonne humeur « Sheldonienne ».

Durant cette thèse j'ai également pu enseigner et cela grâce à Gabriel DURIN et Claude FRAPPART, je les en remercie.

Je tiens à remercier ma famille et mes amis, pour m'avoir encouragé, aidé et pour avoir eu la patience de m'écouter leur parler de mon travail et surtout à ceux qui ont réellement essayé de comprendre !

Et enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé et qui m'ont inspiré durant mes études et même avant... A commencer par mon grand-père, Marcel DELMAS, qui est le premier à m'avoir donné goût aux sciences. Je pense également à François FAUBERT, qui a su me partager sa passion des sciences analytiques et qui m'a donné envie de réaliser une thèse sur le sujet. Mais aussi Nathan GUERIN, Fabrice MULLER, Laurent DUCLAUX, Laurence REINERT, Pierre-François BREVET, François BESSUEILLE, qui m'ont pris en stage et pour tout ce qu'ils m'ont appris.

Cette thèse est dédiée à ma mère.

Table des matières

Remerciements	3
Liste des figures	9
Liste des tableaux	15
Introduction générale.....	17
Chapitre I : Etat de l'art.....	20
I.1. Généralités sur la LIBS	20
I.1.a. Mécanismes physiques.....	21
I.1.a.1. Ablation laser femto/nanoseconde et formation du plasma	21
I.1.a.2. Influence de la longueur d'onde du laser d'ablation	22
I.1.a.3. Influence du milieu ambiant et uniformité du plasma	22
I.1.a.4. Emission optique.....	23
I.1.b. Auto-absorption	24
I.1.c. Analyse quantitative par LIBS	26
I.1.c.1. Etalonnage univarié en intensité lumineuse	26
I.1.c.2. Analyses LIBS sans étalonnage	29
I.1.d. Phénomènes d'élargissements spectraux.....	31
I.1.d.1. Présentation des différents élargissements spectraux.....	31
I.1.d.2. Elargissement total.....	35
I.1.e. Caractérisation du plasma LIBS.....	36
I.1.e.1. Equilibre thermodynamique du plasma.....	37
I.1.e.2. Détermination des paramètres du plasma	39
I.2. Analyse isotopique par LIBS	41
I.2.a. Décalage isotopique des éléments chimiques	41
I.2.a.1. L'effet de masse.....	42
I.2.a.2. L'effet de volume	43
I.2.b. Structure fine	43
I.2.c. Décalages isotopiques des éléments d'intérêt majeur dans le nucléaire.....	45
I.2.d. Limitations de l'analyse isotopique par LIBS à pression atmosphérique	46
I.2.e. Analyse isotopique par LIBS sous vide ou pression réduite	48
I.3. Techniques spectroscopiques des plasmas d'ablation laser alternatives pour l'analyse isotopique des solides	50
I.3.a. Analyse isotopique des solides par techniques optiques couplée à l'ablation laser	50
I.3.a.1. Mesures de fluorescence induite par laser couplées à l'ablation laser.....	50
I.3.a.2. Mesures d'absorption laser couplées à l'ablation laser.....	51

I.3.a.3.	Mesures d'absorption laser amplifiée en cavité résonante couplée à l'ablation laser	53
I.3.b.	Spectrométrie d'émission moléculaire couplée à l'ablation laser pour l'analyse isotopique.....	54
I.3.b.1.	Principe	55
I.3.b.2.	Décalage isotopique.....	55
I.3.b.3.	Etat de l'art.....	58
I.3.c.	Analyse LIBRIS : principe et faisabilité.....	59
I.3.c.1.	Corrélation entre la longueur d'onde du creux d'absorption et l'abondance isotopique	60
I.3.c.2.	Influence de la largeur spectrale sur la corrélation de la position spectrale et l'abondance isotopique	61
I.4.	Conclusion.....	63
Chapitre II : Analyse LIBRIS du lithium : Aspects physiques et instrumentaux		65
II.1.	Echantillons et méthode de préparation.....	65
II.1.a.	Fabrication des échantillons	65
II.1.b.	Validation de la méthode de préparation par des mesures en ICP-MS MC.....	67
II.2.	Traitement des spectres	67
II.3.	Régime d'ablation nanoseconde.....	69
II.3.a.	Montage expérimental	69
II.3.a.1.	Système LIBS.....	69
II.3.a.2.	Cellule d'analyse	72
II.3.b.	Etude des cratères d'ablation.....	73
II.3.c.	Evolution temporelle de la température du plasma	75
II.3.d.	Influence de la longueur d'onde d'ablation et de l'atmosphère ambiante sur l'évolution temporelle de la raie de Li I à 670.7 nm.....	78
II.3.d.1.	Influence de la longueur d'onde d'ablation sur la raie de Li I à 670.7 nm	78
II.3.d.2.	Influence de l'atmosphère ambiante sur la raie de Li I à 670.7 nm.....	82
II.3.d.3.	Evolution temporelle du creux d'absorption	84
II.3.d.4.	Conclusion.....	85
II.4.	Régime d'ablation femtoseconde.....	86
II.4.a.	Montage expérimental	86
II.4.a.1.	Système laser femtoseconde/nanoseconde et système de focalisation	86
II.4.a.2.	Système de collecte et d'analyse spectrale.....	88
II.4.b.	Détermination de la fluence d'analyse	89
II.4.c.	Etude des cratères d'ablation.....	90
II.4.d.	Evolution temporelle de la raie de Li I à 670.7 nm.....	94

II.4.d.1.	Cinétique de la raie de Li I à 670.7 nm en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde	94
II.4.d.2.	Conclusion.....	101
II.5.	Dérive spectrale du spectromètre	102
II.5.a.	Mise en évidence d'une dérive thermique	102
II.5.b.	Efficacité de la méthode de correction	103
Chapitre III : Analyse LIBRIS du lithium : aspects analytiques		105
III.1.	Analyse en régime nanoseconde.....	105
III.1.a.	Etude des performances analytiques en fonction des paramètres expérimentaux 106	
III.1.b.	Mise en évidence de décalages spectraux.....	111
III.1.c.	Justesse de l'analyse et effets de matrice.....	114
III.1.d.	Conclusion.....	117
III.2.	Comparaison des performances analytiques en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde.....	118
III.2.a.	Performances analytiques en régime femtoseconde.....	119
III.2.b.	Performances analytiques en régime nanoseconde.....	120
III.2.c.	Comparaison et interprétation.....	122
III.2.d.	Conclusion.....	123
III.3.	Vers l'analyse LIBRIS sans étalons	124
III.3.a.	Analyse à long délai.....	124
III.3.a.1.	Performances analytiques	125
III.3.a.2.	Effets de matrice.....	128
III.3.b.	Méthodes à deux raies renversées	130
III.3.c.	Conclusion.....	132
III.4.	Analyse isotopique à faible teneur en lithium	133
III.4.a.	Echantillons et méthode de préparation.....	133
III.4.b.	Traitement des spectres	134
III.4.c.	Profils spectraux en fonction de la teneur en lithium	135
III.4.d.	Performances analytiques	137
III.4.e.	Conclusion.....	138
III.5.	Facteurs influant sur les performances analytiques	140
III.5.a.	Facteurs spectraux	140
III.5.b.	Limites de la modélisation du plasma en deux zones	144
Conclusion		145
Conclusion générale et perspectives		147

Annexe 1 : Etude de faisabilité de l'analyse LAMIS du Lithium.....	151
A1.1. Etude expérimentale	151
A1.2. Explication théorique	152
Annexe 2 : Estimation de la précision de la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption par ajustement de la raie renversée	154
Bibliographie	159
Résumé.....	168

Liste des figures

Figure 1 : Profils simulés de raies auto-absorbées : (A) faiblement et plasma uniforme, (B) moyennement et plasma non-uniforme (raie écrêtée), (C) fortement et plasma non-uniforme (raie renversée). La raie noire correspond au cas sans auto-absorption. L'échelle en abscisse est arbitraire [38].	255
Figure 2 : (A) Schéma d'un plasma non-uniforme avec l'approximation en deux zones spatiales : le cœur du plasma (en orange) et la périphérie du plasma (en bleu). (B) Schéma des caractéristiques physiques (température T_e et densité électronique N_e) en fonction de la distance par rapport à la surface de l'échantillon (z). L_c et L_p respectivement le rayon du cœur et l'épaisseur de la périphérie du plasma. (C) Représentation schématique des phénomènes optiques apparaissant dans le plasma : l'émission au cœur du plasma, l'absorption à la périphérie et la résultante des deux phénomènes [33].	266
Figure 3 : Etalonnage univarié en intensité lumineuse : en abscisse la concentration de l'analyte (exprimée en %) ; en ordonnée l'intensité lumineuse mesurée (exprimée en unité arbitraire). La droite noire représente la droite de régression linéaire ; les courbes rouges l'intervalle de confiance ; les courbes bleues représentent les bandes de prédiction [13].	278
Figure 4 : Principe de l'élargissement naturel.	33
Figure 5 : Représentation de raies sans auto-absorption (trait continu) et auto-absorbée (trait pointillé) avec la largeur à mi-hauteur dans les deux cas [52].	35
Figure 6 : Diagrammes de Boltzmann réalisés avec des raies du fer sous la forme ionique (Fe II) d'un plasma produit par ablation laser de nickel (Ni), de cuivre (Cu) et d'aluminium (Al) [65].	4040
Figure 7 : Décalages isotopiques les plus importants pour chacun des éléments, exprimés en nombre d'onde (σ), en fonction du nombre de neutrons [71].	43
Figure 8 : Spectre théorique de la raie de Li I à 670.7 nm (pics de Dirac) avec la structure fine du lithium 6 et 7. L'intensité est arbitraire et tient compte d'une isotopie de 50/50 et de l'intensité relative des pics du doublet.	44
Figure 9 : Décalage isotopique du lithium sous forme atomique pour différentes raies [75], [79].	46
Figure 10 : Spectres simulés des raies de Li I à 670.7 nm (à gauche : A et C) et de U II à 424.43 nm (à droite : B et D) avec : En haut (A et B) un élargissement instrumental ($\Delta\lambda_{\text{instrum}}=12.5$ pm) et une dispersion linéaire ($DL=2.73$ pm/px) ; En bas (C et D) l'élargissement instrumental et Doppler ($\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$) pour une température $T=8000$ K. Les abondances isotopiques sont de ${}^6\text{Li} = 50$ % at. pour le lithium et ${}^{235}\text{U} = 50$ % at. pour l'uranium.	47
Figure 11 : Spectres LIBS avec un laser nanoseconde infrarouge (Nd :YAG, 1064 nm) d'un échantillon d'oxyde d'uranium (U_3O_8) pour différents délais de mesure et à pression atmosphérique, J. Song et al. [84].	488
Figure 12 : Spectre de fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser (LA-LIF) de la raie résonante du Li I à 670.7 nm pour différentes pressions du gaz ambiant [19].	49
Figure 13 : Schéma d'un montage LA-LIF [87].	50
Figure 14 : Fluorescence induite par laser de ${}^{235}\text{U}$ et ${}^{238}\text{U}$ dans un plasma d'ablation laser [87]. Vitesse de balayage spectral de la diode laser de 0.016 pm/ μs et fluence inférieure à 1 J/cm ² .	51
Figure 15 : Schéma d'un montage de spectroscopie d'absorption couplée à l'ablation laser (LAAS) .	52
Figure 16 : Spectre d'absorption en fréquence de la raie résonante de Pu I à 648.89 nm, avec un délai de 10 μs , une largeur de porte de 1 μs , une fluence d'environ 0.5 J/cm ² et une pression de 800 Pa [89].	52
Figure 17 : Schéma d'un montage de mesure d'absorption amplifiée en cavité résonante couplée à l'ablation laser (LA-CRDS) [92].	53
Figure 18 : (A) Diagramme énergétique moléculaire avec deux niveaux électroniques distincts (courbes bleues), les niveaux vibrationnels (traits noirs), rotationnels (traits bleus dans le zoom) et la représentation de l'énergie de	

- dissociation (D_0) ; (B) spectre de l'oxyde de bore (BO) pour la transition $B^2 \Sigma^+ (\nu=0) - X^2 \Sigma^+ (\Delta\nu=2)$, avec la présence de différents isotopomères (^{11}BO et ^{10}BO) . _____ 56
- Figure 19 : (A) Comparaison des décalages isotopiques (exprimés en cm^{-1}) moléculaires et atomiques pour différents éléments chimiques. Triangles bleus : pour des oxydes ; Ronds rouges : pour des fluorures ; Carrés rouges à fond violet : espèces atomiques. (B) Différence des décalages isotopiques moléculaire et atomique pour différents éléments chimiques [21]. _____ 57
- Figure 20 : Principe de la méthode LIBRIS : (A) spectre de la raie renversée de Li I à 670.7 nm pour trois abondances isotopiques de ^6Li (7.5, 49.8 et 95.49 % at.) ; (B) longueur d'onde du creux d'absorption (λ_{abs}) en fonction de l'abondance en ^6Li ($A(^6\text{Li})$). _____ 60
- Figure 21 : Longueur d'onde de la raie d'émission (en bleu) et du creux d'absorption (en orange) en fonction de l'abondance en ^6Li ($A(^6\text{Li})$). Avec la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) de la raie correspondante ainsi que le coefficient de détermination (R^2) associé. Analyses réalisées avec un laser UV nanoseconde sous air ambiant, un délai de 1 μs , une porte de 500 ns et une fluence déposée de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$. _____ 62
- Figure 22 : Abondance en ^6Li déterminée par ICP-MS MC en mode Bracketing, des deux poudres de carbonate de lithium (Li_2CO_3) et de prélèvements issus de différentes zones d'une pastille à 50 % at. de ^6Li (le schéma encadré de la pastille montre les différentes zones analysées). _____ 67
- Figure 23 : (A) Spectre LIBS expérimental, avec un laser UV sous air ambiant, de la raie renversée de Li I à 670.7 nm (courbe bleue) et courbe d'ajustement (courbe rouge) réalisée avec le logiciel Octave (fonction « peakfit »), avec deux Lorentziennes (courbes vertes) : une Lorentzienne positive pour la raie d'émission et une autre négative pour le creux d'absorption + fond continu ; (B) Résidus en fonction de la longueur d'onde (λ). _____ 68
- Figure 24 : Système LIBS commercial « MobiLIBS » (société : IVEA), avec : 1) le laser nanoseconde, le système optique de focalisation du faisceau laser, ainsi que le système de collecte de l'émission optique du plasma ; 2) la chambre d'analyse avec platines motorisées en x, y et z ; 3) le spectromètre à échelle. _____ 70
- Figure 25 : Photographie de la cellule d'analyse. _____ 72
- Figure 26 : Mesures au profilomètre optique de cratères d'ablation réalisés sur deux pastilles de carbonate de lithium (Li_2CO_3) dopée en fer (Fe), avec : (A) et (C) un laser UV nanoseconde ; (B) et (D) un laser IR nanoseconde. Les lignes violettes indiquent les zones correspondant aux profils en profondeurs présentés. Dans les deux cas la fluence est de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$ à la surface de l'échantillon et 30 tirs/cratère sont effectués. _____ 74
- Figure 27 : Diagrammes de Boltzmann avec les raies du fer neutre (Fe I), pour différents délais : 500 ns ; 1 μs ; 2 μs ; 5 μs et une largeur de porte égale à la moitié du délai. Analyses effectuées avec laser UV pour une fluence de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$. Chaque valeur est la moyenne de 3 répétitions, chaque répétition est le spectre moyen de 50 spectres bruts obtenus par l'accumulation de 10 tirs/cratère. Les incertitudes et barres d'erreur sont fournies à 1σ et pour 3 répétitions (soit 68.3 % de confiance). _____ 77
- Figure 28 : Variation temporelle de la température électronique (T_e) du plasma avec ablation laser IR (1064nm) et UV (266nm), sous air ambiant et sous argon, pour une fluence de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$ à la surface de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur des pastilles de carbonate de lithium dopées avec $0.99 \pm 0.05 \text{ \%m}$ de Fe. Les barres d'erreur horizontales représentent la largeur de porte appliquée, soit la moitié du délai. Les barres d'erreur verticales représentent la répétabilité estimée avec 3 répétitions pour un intervalle de confiance de 68.3 % ($\pm 1\sigma$). _____ 77
- Figure 29 : Spectres de la raie de Li I à 670.7 nm en fonction du délai de la mesure, chaque spectre présenté est la moyenne de 5 spectres bruts obtenus par l'accumulation de 30 tirs/cratère : (A) avec un laser UV sous air ; (B) avec un laser IR sous air ; (C) avec un laser UV sous argon ; (D) avec un laser IR sous argon. _____ 80
- Figure 30 : Evolution temporelle de la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) de la raie d'émission pour différentes conditions expérimentales : (A) avec un laser UV sous air ambiant ; (B) avec un laser IR sous air ambiant ; (C) avec un laser UV sous argon. (D) Schéma de plasmas produits sous air ambiant et sous argon : avec en bleu la périphérie et en orange le cœur du plasma. _____ 81

- Figure 31 : Evolution temporelle du coefficient de transmission du plasma au centre de la raie à 670.7 nm en fonction du délai et pour différentes conditions expérimentales : avec le laser UV sous air ambiant (ronds bleus) ; avec laser UV sous argon (losanges verts) ; avec le laser IR sous air ambiant (carrés rouges). _____ 82
- Figure 32 : (A) Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm dans différentes conditions expérimentales, avec un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns ; (B) Evolution temporelle de la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) du creux d'absorption pour différentes conditions expérimentales. _____ 84
- Figure 33 : Schéma du système LIBS complet, avec : le système de focalisation du laser, le système de collecte et d'analyse (spectromètre THR1000) de l'émission du plasma. _____ 88
- Figure 34 : (a) Emission polychromatique rétrodiffusée (avec un angle de 179 °) visualisée sur un écran [120] ; (b) Emission observée expérimentalement avec le laser femtoseconde à 800 nm et une énergie du laser de 2.8 mJ. _____ 89
- Figure 35 : Images réalisées au microscope optique pour un grossissement de 50 (chaque pixel correspond à 0.225 μ m). Chaque image est focalisée à la surface des cratères produits avec un laser IR à 800 nm et une fluence de 55.3 J/cm², pour différents nombres de tirs par cratère : 70 tirs/cratère pour la première ligne, 30 tirs/cratère pour la seconde et 10 tirs/cratère pour la troisième. Cratères réalisés en régime d'ablation : (A) femtoseconde (à gauche) ; (B) nanoseconde (à droite). Dans chaque condition sont fournis la profondeur et le diamètre à la surface selon les directions en x et en y des cratères. _____ 91
- Figure 36 : Diamètres moyen en surface des cratères en fonction du nombre de tirs, en régime : nanoseconde (carrés bleus) ; femtoseconde (carrés oranges). Mesures réalisées avec un microscope optique avec un grossissement de 50. _____ 92
- Figure 37 : Profondeur maximale du cratère en fonction du nombre de tirs appliqués avec un laser à 800 nm et une fluence de 55 J/cm², en régime : (A) nanoseconde (10 ns) ; (B) femtoseconde (100 fs). Avec la droite de régression linéaire (droite bleue en pointillés), les bandes de prédiction pour un intervalle de confiance de 95 % et 6 répétitions (courbes oranges). _____ 93
- Figure 38 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm pour différents délais, en régime : (A) nanoseconde ; (B) femtoseconde. Chaque spectre est la moyenne de 16 spectres obtenus suite à l'accumulation de 40 tirs/cratère. Chaque ablation est réalisée à une fluence de 60.2 ± 0.6 J/cm² (1.086 mJ) et un gain de 190 en régime nanoseconde et une fluence de 60.5 ± 0.6 J/cm² (1.095 mJ) et un gain de 240 en régime femtoseconde. _____ 95
- Figure 39 : Sur l'axe de gauche : largeur totale à mi-hauteur (LTMH) des raies d'émission (ronds bleus) en fonction du délai. Sur l'axe de droite : intensité de la raie d'émission (points carrés avec fond bleus et bordures rouges). (A) En régime nanoseconde ; (B) En régime femtoseconde. _____ 96
- Figure 40 : Largeur totale à mi-hauteur (LTMH_{abs}) du creux d'absorption en fonction du délai, en régime : nanoseconde pour une fluence de 60.2 ± 0.6 J/cm² (ronds oranges) ; femtoseconde pour une fluence de 60.5 ± 0.6 J/cm² (ronds bleus). _____ 97
- Figure 41 : Evolution temporelle de la transmission du plasma en fonction du délai, en régime nanoseconde (carrés oranges) et en régime femtoseconde (ronds bleus). _____ 99
- Figure 42 : Rapport signal sur bruit en fonction du délai, en régime nanoseconde avec un gain de 200 (ronds oranges) et femtoseconde avec un gain de 240 (ronds bleus). _____ 100
- Figure 43 : Dérives spectrales obtenues durant les expérimentations, mesurées avec une lampe à cathode creuse de lithium. _____ 103
- Figure 44 : Différence spectrale ($\Delta\lambda$) entre les valeurs expérimentales et théoriques d'une raie de lampe à cathode creuse mesurée durant l'analyse LIBS avec le laser UV sous air au cours du temps, **avec (ronds oranges) et sans (ronds bleus) correction de la dérive du spectromètre**. Les barres d'erreur verticales correspondent à l'incertitude estimée sur la détermination de la longueur d'onde par le biais de courbes d'ajustement ($\approx \pm 0.3$ pm). _____ 104

- Figure 45 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm, analyses effectuées sur une pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec une isotopie naturelle (7.53 % at. en ${}^6\text{Li}$) dopée avec du fer (1 %m) dans les différentes conditions expérimentales. Les spectres obtenus sont la moyenne des 4 répétitions. _____ 106
- Figure 46 : Droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS (série 2019) avec les hyperboles de prédiction. Analyses réalisées **sans correction de la dérive du spectromètre**, avec : (A) le laser UV sous air ; (B) le laser UV sous argon ; (C) le laser IR sous air ; (D) le laser IR sous argon. Les graphiques présentent la longueur d'onde centrale du creux d'absorption (A-C) ou de la raie d'émission (D) en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ (noté $A({}^6\text{Li})$ (% at.)). Pour chaque droite d'étalonnage sont indiqués le coefficient de détermination (R^2) et l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$) correspondants. _____ 107
- Figure 47 : Droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS (série 2019) avec les hyperboles de prédiction. Analyses réalisées **avec la correction de la dérive du spectromètre**, avec : (A) le laser UV sous air ; (B) le laser UV sous argon ; (C) le laser IR sous air ; (D) le laser IR sous argon. Les graphiques présentent la longueur d'onde centrale du creux d'auto-absorption ou d'émission en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ (noté $A({}^6\text{Li})$ (% at.)). Pour chaque droite d'étalonnage est indiqué le coefficient de détermination (R^2), l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$) et la largeur totale à mi-hauteur de la raie utilisée pour l'analyse. _____ 108
- Figure 48 : Incertitudes relatives de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ en fonction des différents paramètres expérimentaux ; pour : (A) la série 2018 ; (B) la série 2019. _____ 109
- Figure 49 : Pentas des droites d'étalonnage pour les différentes conditions expérimentales (valeur théorique : $P_{\text{Th}} = IS(\text{nm})/100 = 15.8 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$), série 2019. _____ 111
- Figure 50 : Ordonnées à l'origine des droites d'étalonnage par la méthode LIBRIS. Les barres d'erreur représentent les incertitudes élargies pour un intervalle à 95 % de confiance et 4 répétitions. Avec : (A) : la série 2018 ; (B) la série 2019. La ligne horizontale orange indique la valeur théorique (679.7810 nm). _____ 112
- Figure 51 : Schéma du décalage Doppler du creux d'absorption. _____ 113
- Figure 52 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm avec un délai de 1 μs et une largeur de porte de 500 ns, analyses effectuées sur une pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH) avec une isotopie intermédiaire (55.7 ± 0.3 % at. en ${}^6\text{Li}$) dans les différentes conditions expérimentales. _____ 115
- Figure 53 : Décalages spectraux mesurés sur les deux échantillons et dans les différentes conditions expérimentales. A gauche : pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec 48.8 ± 0.7 % at. de ${}^6\text{Li}$. A droite : pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH) avec 55.7 ± 0.3 % at. de ${}^6\text{Li}$. _____ 116
- Figure 54 : Largeur totale à mi-hauteur des raies utilisées dans les différentes conditions expérimentales et pour deux matrices différentes : pastille de carbonate de lithium dopée (à gauche) et pastille d'hydroxyde de lithium (à droite). _____ 116
- Figure 55 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm, analyses effectuées sur une pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec une abondance isotopique naturelle (7.53 % at. en ${}^6\text{Li}$), sous air ambiant, dans les différentes conditions expérimentales, en régime femtoseconde pour un délai de 3 μs (courbe bleue) ; en régime nanoseconde pour un délai de 4 μs (courbe orange) ; en régime nanoseconde pour un délai 100 ns (courbe grise). _____ 119
- Figure 56 : Droite d'étalonnage de l'analyse LIBRIS avec les hyperboles de prédiction, avec un laser IR (à 800 nm) en régime femtoseconde (100 fs) sous air ambiant, avec un délai de 3 μs et une fluence de $56.6 \pm 1.0 \text{ J/cm}^2$. _____ 120
- Figure 57 : Droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS avec les hyperboles de prédiction, avec un laser IR (à 800 nm) en régime nanoseconde ($\approx 10 \text{ ns}$) sous air ambiant, avec : (A) un délai de 4 μs , avec une fluence de $58.2 \pm 1.0 \text{ J/cm}^2$; (B)) un délai de 100 ns, avec une fluence de $56.6 \pm 1.0 \text{ J/cm}^2$. _____ 121
- Figure 58 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm, avec un délai de 20 μs , analyses effectuées sur une pastille de carbonate de lithium dans les différentes conditions expérimentales. _____ 125

Figure 59 : Largeur totale à mi-hauteur (LTHM) des creux d'absorption pour différentes conditions expérimentales sur une pastille de carbonate de lithium. (A) à court délai (délai= 1 μ s ; Porte= 500 ns). (B) à long délai (délai= 20 μ s ; Porte = 15 μ s).	125
Figure 60 : Décalages spectraux mesurés avec l'ordonnée à l'origine des différentes droites d'étalonnage. Analyse dans différentes conditions expérimentales, avec un délai de 1 μ s (à gauche) et de 20 μ s (à droite).	126
Figure 61 : Abondance en ${}^6\text{Li}$ mesurée sur la pastille de carbonate de lithium dans les différentes conditions expérimentales (abondance réelle : ${}^6\text{Li} = 48.8 \pm 0.7$ % at.), pour : (A) un délai de 1 μ s ; (B) un délai de 20 μ s. Dans les deux cas en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine théoriques, respectivement $(15.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ pm/% et 670.7810 nm.	128
Figure 62 : Décalages spectraux mesurés sur deux échantillons et dans les différentes conditions expérimentales à long délai (20 μ s) : (A) pastille de carbonate de lithium à 48.8 ± 0.7 % at. de ${}^6\text{Li}$. (B) pastille d'hydroxyde de lithium à 55.7 ± 0.3 % at. en ${}^6\text{Li}$.	129
Figure 63 : Raie résonante de In I à 410.18 nm mesurée avec un laser UV en régime nanoseconde sous air et sous argon pour un délai de 500 ns et une fluence de 100 J/cm ² , avec modélisation de la raie (courbes verte et rouge) par un plasma en ETL non-uniforme (figure reproduite de la référence [34]).	130
Figure 64 : Spectre LIBS mesuré avec un spectromètre à échelle d'une pastille de carbonate de lithium, obtenu avec un laser IR en régime nanoseconde sous air pour un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns.	131
Figure 65 : Courbe d'ajustement réalisée sur le logiciel Octave avec l'outil « peakfit », avec une fonction de Lorentz de la raie de Li I à 670.7 nm, avec le laser IR sous argon et une pastille d'hydrogénocarbonate de sodium mélangé avec du carbonate de lithium, contenant 110 ppm de lithium.	134
Figure 66 : Spectre LIBRIS de la raie de Li I pour différentes teneurs en lithium : De 17.7 %m à 18.1 ppm avec un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns. Analyse avec laser IR sous air (A) et argon (B). A noter que le spectre avec 18.1 ppm n'est pas à l'échelle (diminution d'un facteur 19 dans les deux cas, correspondant à la différence de gain du détecteur).	135
Figure 67 : Droites d'étalonnage avec 18.1 ± 3.2 ppm de lithium dans une matrice d'hydrogénocarbonate de sodium, pour un laser IR, (A) sous air ambiant ; (B) sous argon à pression atmosphérique. Les graphiques présentent la longueur d'onde de la raie d'émission en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ (noté $A({}^6\text{Li})$ (% at.)). Pour chaque droite d'étalonnage sont indiqués le coefficient de détermination (R^2) et l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$) correspondants.	137
Figure 68 : Largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption ($L_{TMH_{Abs}}$) en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$), pour les différentes analyses.	141
Figure 69 : Rapport signal sur bruit (S/B) en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$), pour les différentes analyses.	142
Figure 70 : Coefficients de variation de l'aire du creux d'absorption (CV_{aire} , axe de gauche) et de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (CV_{LTMH} , axe de droite), en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$), pour les différentes analyses.	142
Figure 71 : Rapport des largeurs totales à mi-hauteur de la raie d'émission et du creux d'absorption (R_{EA}) en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta({}^6\text{Li}/{}^6\text{Li})$), pour les différentes analyses.	143
Figure 72 : En haut : spectre LIBS de la raie renversée de Li I à 670.7 nm (courbe bleue), avec un laser UV sous argon pour un délai de 500 ns et courbe d'ajustement (courbe rouge) réalisée avec le logiciel Origin. En bas : les résidus en fonction de la longueur d'onde (λ , exprimée en pixels). Courbe d'ajustement réalisée avec : à gauche, deux Lorentziennes (courbes vertes) une positive pour la raie d'émission + une négative pour le creux d'absorption + fond continu ; à droite courbe d'ajustement réalisée avec trois Lorentziennes (courbes vertes), deux Lorentziennes positives pour les raies d'émission et une autre négative pour le creux d'absorption + fond continu.	144
Figure 73 : Comparaison du spectre simulé (courbe bleue) et du spectre LIBS expérimental de référence (courbe rouge).	155

Figure 74 : Spectres simulés avec les mêmes caractéristiques. _____ 155

Figure 75 : Spectres simulés avec différents rapports signal sur bruit (S/B). A noter qu'il a été appliqué un fond supplémentaire sur les différents spectres présentés par souci de lisibilité. Spectre avec un rapport S/B de : 100 courbe bleu (fond de 1500) ; 50 courbe orange (fond de 2700) ; 25 courbe grise (fond de 3900) ; 12.5 courbe jaune (fond de 6300). _____ 157

Figure 76 : Estimation de la précision (points bleus) et du biais (points oranges) sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption, pour différents rapports signal sur bruit. Valeurs estimées avec 10 répétitions et avec un intervalle de confiance de 95 %. _____ 158

Liste des tableaux

- Tableau 1 : Différence de masse entre isotopes d'un même élément chimique par rapport à la masse de la molécule ($\Delta m/m$) pour différents isotopomères : L'oxyde d'uranium avec ^{238}UO et ^{235}UO ; l'oxyde de bore avec ^{11}BO et ^{10}BO ; l'oxyde de lithium avec ^7LiO et ^6LiO ; et le dimère de lithium avec $^7\text{Li}^7\text{Li}$ et $^6\text{Li}^6\text{Li}$ mais aussi avec $^7\text{Li}^6\text{Li}$ et $^6\text{Li}^7\text{Li}$. _____ 57
- Tableau 2 : Abondances en ^6Li des poudres de carbonate de lithium (Li_2CO_3) déterminée par ICP-MS MC. 66
- Tableau 3 : Abondance en ^6Li des deux poudres d'hydroxydes de lithium (LiOH). _____ 66
- Tableau 4 : Caractéristiques des différents constituants du montage LIBS avec lasers nanoseconde. _____ 71
- Tableau 5 : Profondeur, diamètres à la surface selon l'axe x et y et rapport d'aspect (noté RA), des cratères produits avec le laser UV et le laser IR. Mesures réalisées sur 5 cratères. _____ 74
- Tableau 6 : Raies du fer neutre (Fe I) utilisées pour les diagrammes de Boltzmann, avec la longueur d'onde (λ) ; l'énergie du niveau excité i (E_i , exprimée en eV) ; l'énergie du niveau bas j (E_j , exprimée en eV) ; le degré de dégénérescence du niveau excité i (g_i , sans dimension) ; le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition (A_{ij} , exprimée en s^{-1}) et l'incertitude relative du coefficient d'Einstein (exprimée en %). _____ 76
- Tableau 7 : Caractéristiques du laser Ti :Saphir, modèle LIBRA-HE de la société COHERENT. _____ 87
- Tableau 8 : Résumé des incertitudes de quantification et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents étalons analysés (série 2019). Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ^6Li ($\Delta^6\text{Li}^6\text{Li}$, exprimée en %), la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (LTMH), le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{aire} , exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{LTMH} , exprimé en %). _____ 110
- Tableau 9 : Estimation de différents paramètres du creux d'absorption et de la couche périphérique du plasma. Les valeurs sont fournies pour les analyses de la série 2019, avec le laser UV sous air et sous argon et le laser IR sous air. Avec : la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (LTMH_{Abs}) ; la densité électronique estimée à la périphérie ($N_e^{\text{périphérie}}$) ; les décalages spectraux : induit par effet Stark (d_{Stark}) ; induit par effet Doppler (d_{Doppler}) et total mesuré ($d_{\text{total mesuré}}$). _____ 114
- Tableau 10 : Abondance en ^6Li mesurée et biais, sur la pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) dans les différentes conditions expérimentales (abondance réelle : $^6\text{Li} = 48.8 \pm 0.7 \%$ at.), avec l'analyse LIBRIS à 1 μs de délai (étalonnages de la Figure 47). _____ 115
- Tableau 11 : Caractéristiques des droites d'étalonnage obtenues dans les différentes conditions expérimentales, avec : la pente (notée P , exprimée en $\text{pm}/\%$) ; l'ordonnée à l'origine (notée OO , exprimée en nm) ; l'incertitude relative de quantification à 50 % at. de ^6Li avec un intervalle à 95 % de confiance (notée $\Delta^6\text{Li}^6\text{Li}$, exprimée en %). _____ 122
- Tableau 12 : Résumé des incertitudes de quantification et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents étalons analysés. Avec :

<i>l'incertitude de quantification relative à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$, exprimée en %), la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (notée LTMH, exprimée en pm) ; le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption sur l'ensemble des répliques des différents étalons (noté CV_{aire}, exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption sur l'ensemble des répliques des différents étalons (noté CV_{LTMH}, exprimé en %)</i>	122
<i>Tableau 13 : Résumé des incertitudes de quantifications et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents étalons analysés. Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$), le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{aire}, exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{LTMH}, exprimé en %).</i>	127
<i>Tableau 14 : Largeur totale à mi-hauteur (LTMH) des raies d'émission et du creux d'absorption avec le laser IR sous air et sous argon, pour les différentes concentrations en lithium.</i>	136
<i>Tableau 15 : Pentés et ordonnées à l'origine des droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS avec le laser IR, sous air et sous argon, dans les deux cas avec $C_{\text{Li}}=18.1 \pm 3.2$ ppm.</i>	138
<i>Tableau 16 : Résumé des incertitudes de quantification et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues pour l'ensemble des analyses effectuées. Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$, exprimée en %), la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (LTMH, exprimée en pm), le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption sur l'ensemble des étalons (noté CV_{aire}, exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption sur l'ensemble des étalons (noté CV_{LTMH}, exprimé en %).</i>	141
<i>Tableau 17 : Valeurs d'énergie de dissociation (D_0, exprimé en eV), des niveaux électroniques excités (T_u) et des transitions associées, des molécules diatomiques étudiées.</i>	153
<i>Tableau 18 : Paramètres de simulations de spectre.</i>	154
<i>Tableau 19 : Fidélité et justesse de la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption via la réalisation de courbe d'ajustement.</i>	156
<i>Tableau 20 : Fidélité et justesse de la détermination de la longueur d'onde du pic d'auto-absorption sans réalisation de courbe d'ajustement.</i>	156

Introduction générale

L'analyse isotopique est d'un intérêt crucial sur l'ensemble du cycle nucléaire depuis l'amont avec l'enrichissement de l'uranium jusqu'au retraitement du combustible usé et au stockage de déchets.

Un premier secteur est celui du démantèlement d'installations, comme par exemple celui des centrales accidentées de Fukushima en cours de réalisation en collaboration entre les sociétés française Orano et japonaise TEPCO [1]. Cette application nécessite de nombreuses interventions télé-opérées [2] du fait de la forte radioactivité provoquée par le corium sorti de la cuve. Le démantèlement de cette centrale commence donc en premier lieu par la récupération et le conditionnement de ce corium [3]. Cependant, la composition chimique et isotopique complexe de ce matériau nécessite sa caractérisation par le biais d'analyses multi-élémentaire et isotopique (de l'uranium et du bore notamment). De façon plus générale, les analyses multi-élémentaire et isotopique sont nécessaires dans le démantèlement nucléaire : déconstruction des centrales et des installations de recherche pour les mêmes raisons [4], [5] et dans ce cadre l'analyse isotopique porte généralement sur le bore, l'uranium et le plutonium en fonction de l'installation à démanteler.

Dans le domaine de la lutte contre la prolifération nucléaire, l'analyse isotopique est régulièrement réalisée en laboratoire, par exemple sur des prélèvements effectués par les inspecteurs de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA) dans le cadre du réseau *Network of Analytical Laboratories* (NWAL), afin de contrôler l'exactitude des déclarations des Etats sur la possession de matière nucléaire [6]. Les analyses isotopiques portent en particulier sur le degré d'enrichissement de l'uranium et du plutonium [6]. Ces caractérisations sont également nécessaires dans le cadre de la lutte anti-terroriste pour la collecte d'informations et de preuves [7].

L'analyse isotopique de l'uranium et du plutonium trouve également de nombreuses applications que ce soit en aval ou en amont du cycle du combustible nucléaire, notamment pour la gestion des déchets [8].

Enfin, on peut citer le domaine de la fusion nucléaire avec le projet ITER basé sur la fusion du deutérium et du tritium, l'analyse isotopique est nécessaire pour l'analyse des isotopes hydrogène/deutérium sur les parois du réacteur par exemple [9], [10]. Dans le cadre de cette application, l'analyse isotopique du lithium sera également nécessaire pour caractériser les matériaux tritigènes [11]. Le but de ces matériaux est, à terme, de permettre de produire du tritium au sein du réacteur afin de l'alimenter en réactif, en tirant profit des neutrons rapides émis durant la réaction de fusion. Pour cela, les parois du réacteur seront recouvertes de couvertures tritigènes, constituées de lithium enrichi en lithium 6 du fait de sa section efficace de capture neutronique importante [12], aboutissant à la formation de tritium et d'hélium. L'analyse isotopique du lithium permettrait ainsi le suivi en temps réel de l'abondance en lithium 6 au sein des couvertures et donc de la production de tritium dans le réacteur.

De nombreuses applications dans le secteur du nucléaire nécessitent ainsi l'analyse isotopique, et pouvoir réaliser ce type d'analyse sur le terrain ou en ligne est une problématique grandissante. Dans le cadre de la lutte contre la prolifération nucléaire, l'analyse isotopique de terrain permettrait aux inspecteurs de l'AIEA de réaliser de premières analyses sur place afin d'aider au choix des lieux de prélèvement. La lutte anti-terroriste nécessite également des développements d'analyses isotopiques de terrain, notamment sur des isotopes indétectables par spectroscopie gamma [7]. Par ailleurs, diverses étapes dans le cycle du combustible peuvent nécessiter la caractérisation à pression atmosphérique de matériaux solides fortement radioactifs. Enfin l'analyse isotopique à distance et en conditions extrême a déjà été

utilisée et sera utile dans le domaine de la fusion nucléaire pour l'analyse de l'hydrogène [9], [10] et du lithium.

Ainsi les principaux isotopes d'intérêt majeur sont donc ceux de l'hydrogène ($^1\text{H}/^2\text{H}$), du bore ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$), de l'uranium ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$), mais aussi du lithium ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$), et du plutonium ($^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$). Dans les divers secteurs du nucléaire, l'analyse isotopique de solides, de terrain, de ces isotopes à pression atmosphérique et sans préparation d'échantillon, est un besoin grandissant.

Une technique d'analyse mérite d'être étudiée pour répondre à ces besoins, il s'agit de la spectrométrie d'émission optique du plasma induit par laser (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* ou LIBS). C'est une technique d'analyse élémentaire tout optique qui présente de nombreux avantages. Basée sur l'ablation laser, elle permet notamment l'analyse de solides sans préparation d'échantillon et, grâce à la mesure de l'émission optique provenant du plasma, elle permet de réaliser l'analyse à distance, de façon rapide, robuste et pouvant être totalement robotisée [13]. La LIBS ne permet pas d'obtenir les mêmes performances analytiques que les techniques de laboratoire mais s'avère parfaitement adaptée pour les analyses hors du laboratoire à pression atmosphérique [13] : analyse en ligne [14] ou *in situ*.

Cependant l'analyse isotopique par LIBS est très souvent limitée par le faible décalage isotopique des raies atomiques (≈ 16 pm ou moins), ainsi les raies des différents isotopes d'un même élément chimique peuvent être masquées par l'élargissement spectral induit par effet Stark dans le plasma [15].

Par conséquent, les analyses sont parfois réalisées sous vide ou à pression réduite [10], [16], [17]. Dans de telles conditions l'élargissement spectral des raies dû à l'effet Stark est réduit, permettant ainsi de discerner les raies des différents isotopes d'un même élément chimique. Cependant, ces conditions expérimentales sont difficilement compatibles avec l'analyse *in situ*.

D'autres techniques optiques ont été utilisées pour l'analyse isotopique basées sur l'ablation laser telles que la spectroscopie d'absorption couplée à l'ablation laser [18] (LAAS) et la spectroscopie de fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser [19] (LA-LIF). Ces techniques permettent l'analyse de solides sans préparation d'échantillon mais sont généralement réalisées sous vide et l'utilisation d'un laser sonde accordable rend ces techniques spécifiques à l'analyse d'un seul élément.

Toutefois, de récentes études démontrent que malgré l'important élargissement spectral des raies induit par effet Stark, les analyses isotopiques de l'hydrogène [20], du bore [21] et de l'uranium [22] sont réalisables avec un système LIBS classique à **pression atmosphérique**. Tandis que l'analyse isotopique du lithium [15] et du plutonium reste à ce jour très difficile à réaliser dans ces conditions.

Une technique dérivée de la LIBS dénommée spectrométrie d'auto-absorption induite par ablation laser pour l'analyse isotopique (LIBRIS pour *Laser Induced self-Reversal Isotopic Spectrometry*) développée au sein de notre laboratoire, permet toutefois de réaliser l'analyse isotopique à pression atmosphérique du lithium [23], malgré le fait que les raies des différents isotopes de cet élément chimique soient non résolues. Pour cela cette technique utilise le fait que la longueur d'onde centrale de la raie non résolue se décale avec l'abondance isotopique. Ainsi en déterminant précisément la longueur d'onde il est possible de déterminer l'abondance des isotopes des éléments. Ce phénomène avait déjà été utilisé en astrophysique pour la détermination de l'abondance en lithium 6 dans des étoiles, notamment par V. V. Smith et al. [24] en 1993 et nous l'avons développé dans le cadre d'analyses de spectroscopie optique couplée à l'ablation laser, en utilisant le phénomène d'auto-absorption afin d'améliorer la corrélation entre la longueur d'onde de la raie et l'abondance isotopique.

Du fait que cette thèse est la première sur l'analyse isotopique réalisée par des techniques optiques utilisant l'ablation laser au CEA de Saclay, nous nous sommes tout d'abord intéressés à **l'analyse isotopique du lithium**. Cet élément possède peu de raies d'émission et des études préliminaires au laboratoire ont montré qu'il était favorable pour l'analyse LIBRIS.

Cette thèse a donc porté **sur le développement et l'optimisation de la technique LIBRIS pour l'analyse isotopique du lithium, à pression atmosphérique**. Le but à terme est la mise en place d'un système d'analyse en ligne ou *in situ* de matériaux solides, robuste, rapide et sans contact.

Le chapitre I décrit le principe de la spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser appliquée à l'analyse isotopique. Dans un premier temps nous allons présenter les aspects généraux de la LIBS, à savoir les mécanismes physiques qui entrent en jeu, les paramètres expérimentaux d'influence majeure sur les caractéristiques du plasma produit, les méthodes généralement utilisées pour la quantification et les phénomènes d'élargissements spectraux apparaissant dans le plasma d'ablation laser. Dans un second temps nous discuterons des bases théoriques de **l'analyse isotopique par LIBS**, à savoir les décalages isotopiques typiques des raies atomiques et des phénomènes les produisant et ainsi nous **présenterons la limitation physique** qui en découle. Dans un troisième et dernier temps, nous présenterons les solutions alternatives envisageables et nous évaluerons l'applicabilité de chacune de ces solutions à l'analyse isotopique de terrain sur des échantillons solides, dans le cas du lithium.

Le chapitre II porte sur l'étude de l'auto-absorption de la raie résonante du lithium neutre à 670.7 nm. L'étude consiste à caractériser l'influence de trois paramètres expérimentaux (longueur d'onde et durée d'impulsion du laser d'ablation, composition du gaz ambiant) sur l'évolution temporelle du profil spectral de la raie dans le but de déterminer les paramètres optimaux pour l'analyse isotopique du lithium par la technique LIBRIS.

L'objectif du chapitre III est de présenter les performances de la technique LIBRIS pour l'analyse isotopique du lithium. En premier lieu, nous allons présenter la précision et la justesse d'analyse de la technique LIBRIS avec les fenêtres temporelles sélectionnées dans le chapitre II pour les différentes conditions expérimentales. Nous présenterons ensuite l'influence de la matrice de l'échantillon sur la justesse d'analyse. Dans un second temps nous étudierons la faisabilité de l'analyse isotopique sans étalons. Enfin dans un troisième temps, l'étude portera sur la faisabilité de l'analyse isotopique avec une faible concentration en lithium.

Chapitre I : Etat de l'art

L'analyse isotopique *in situ* ou en ligne est une problématique grandissante dans le secteur du nucléaire. On peut citer diverses applications de l'analyse isotopique de terrain, avec pour l'hydrogène ($^1\text{H}/^2\text{H}$) et le lithium ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$) des applications dans la fusion nucléaire, pour le bore ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) des applications dans le démantèlement, pour l'uranium ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) et le plutonium ($^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$) des applications dans différentes étapes du cycle du combustible, dans la non-prolifération nucléaire ainsi que dans la lutte anti-terroriste. Comme nous allons le voir dans la partie I.3, les analyses isotopiques de l'hydrogène, du bore et de l'uranium sont réalisables avec un système LIBS classique à pression atmosphérique, ce qui n'est pas le cas de l'analyse isotopique du lithium et du plutonium. Comme nous l'avons précédemment mentionné, nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'analyse isotopique du lithium dans cette thèse, car cet élément présente peu de raies d'émission et qu'il est facile de se procurer la matière. Nous avons également débuté la préparation d'une étude sur l'analyse isotopique de l'uranium avec un système LIBS en boîte à gants. C'est pour ces raisons que le lithium et l'uranium sont généralement pris comme exemples dans ce manuscrit.

Dans ce chapitre, l'objectif est de présenter l'analyse isotopique en LIBS, de mettre en évidence les limitations de l'analyse à pression atmosphérique et enfin de présenter les solutions alternatives envisageables en discutant de l'applicabilité de chacune de ces solutions à l'analyse isotopique de terrain. Pour cela nous allons tout d'abord présenter la LIBS dans la première partie. Dans un premier temps nous verrons les paramètres d'influence majeure sur la formation du plasma que nous avons étudiés, à savoir la durée d'impulsion laser, la longueur d'onde du laser d'ablation et la composition du milieu ambiant. Dans un second temps nous discuterons des principales méthodes de quantification utilisées en LIBS. Dans un troisième temps nous présenterons les différents phénomènes d'élargissements spectraux apparaissant dans le plasma et les méthodes de caractérisation de ce dernier.

Dans la seconde partie, nous présenterons l'analyse isotopique par LIBS, en discutant rapidement des phénomènes provoquant les décalages isotopiques. Puis nous présenterons l'analyse isotopique sur les isotopes d'intérêt et enfin nous conclurons sur les limitations de l'analyse isotopique par LIBS à pression atmosphérique.

La troisième partie se concentrera sur la présentation des solutions alternatives envisageables et de leur applicabilité à l'analyse isotopique de terrain. Nous présenterons dans un premier temps des techniques optiques basées sur l'ablation laser et mesurant la fluorescence, l'absorption et l'absorption amplifiée induite par laser. Puis dans un second temps, nous présenterons deux méthodes dérivées de la LIBS permettant l'analyse isotopique à pression atmosphérique avec un système LIBS classique.

I.1. Généralités sur la LIBS

La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS pour Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, est une technique d'analyse élémentaire d'échantillons le plus souvent à l'état solide. Dans notre cas nous nous intéressons plus particulièrement à sa capacité d'effectuer des analyses de solides sans préparation d'échantillon et à distance. Cette technique vise principalement à déterminer la composition chimique grâce à la mesure de l'émission optique des atomes neutres, des ions et même des molécules lors de leur désexcitation.

Son principe est le suivant : une impulsion laser courte ou ultra-courte (de 10^{-9} à 10^{-13} s) de quelques millijoules est focalisée sur la surface de l'échantillon, ce qui provoque la vaporisation

du matériau sur une faible épaisseur de l'ordre du micromètre et la formation d'un plasma contenant des électrons, atomes et des ions excités.

Les espèces excitées présentes dans le plasma vont alors spontanément se désexciter en émettant des photons dans une gamme spectrale allant de l'ultraviolet au proche infrarouge. Chaque espèce (atomes ou ions) possède des raies d'émission qui lui sont propres, ainsi l'étude du spectre d'émission provenant du plasma permet l'identification des éléments présents en identifiant les raies caractéristiques mais aussi la quantification de ces éléments grâce à l'intensité lumineuse de ces raies, qui croît avec leur concentration.

I.1.a. Mécanismes physiques

La LIBS met en jeu des phénomènes complexes qui dépendent de nombreux facteurs : propriétés physico-chimiques du matériau, paramètres du laser... Dans ce qui suit nous allons détailler l'effet des trois principaux paramètres que nous avons étudiés, à savoir la durée d'impulsion du laser d'ablation (10 ns et 100 fs), la longueur d'onde du laser en régime nanoseconde (266 et 1064 nm) et la composition du gaz ambiant (air et argon).

Nous proposons dans la prochaine partie une description brève des principaux mécanismes qui entrent en jeu dans la formation du plasma dans le cas de l'ablation induite avec un laser nanoseconde et femtoseconde pour une longueur d'onde dans le proche infrarouge.

I.1.a.1. Ablation laser femto/nanoseconde et formation du plasma

La durée d'impulsion laser (τ_L) affecte les caractéristiques physiques du plasma qui à leur tour influencent la largeur et le profil spectral des raies atomiques et ioniques d'émission ainsi que les différents phénomènes spectroscopiques susceptibles d'intervenir.

Les différents phénomènes intervenant dans le processus de formation du plasma durant une ablation nanoseconde ou femtoseconde peuvent être compris en comparant les temps caractéristiques de transfert d'énergie électrons/ions ($\tau_{e/i}$, lors de collisions électrons/ions), et de conduction thermique des électrons ($\tau_{chauffe}$). Chacune de ces durées est de quelques picosecondes [14].

Dans le cas de l'ablation laser nanoseconde l'échauffement, la vaporisation et l'ionisation du matériau apparaissent durant l'impulsion laser nanoseconde ($\tau_L \gg \tau_{ei} \sim \tau_{chauffe}$) [25]. Tandis que dans le cas de l'ablation laser femtoseconde, ces phénomènes apparaissent après l'impulsion laser ($\tau_L < \tau_{ei} \sim \tau_{chauffe}$) [14]. Du fait de la faible durée d'impulsion, l'ablation laser en régime femtoseconde présente généralement moins d'effets thermiques.

La température du plasma [26] et son émission sont fréquemment plus importantes en régime nanoseconde qu'en régime femtoseconde car dans le premier cas une partie importante de l'impulsion laser est absorbée par le panache d'ablation et participe à son échauffement par effet Bremsstrahlung inverse notamment, ce qui n'est pas le cas en régime femtoseconde [14].

Une fois le plasma produit, sa température et sa densité électronique maximales sont atteintes à la fin de l'impulsion laser et décroissent avec le temps [27]. Les cinétiques du plasma entre les deux régimes d'ablation sont différentes pour des temps courts du fait de mécanismes de production différents [28], mais sont similaires pour des temps plus importants [29].

Par ailleurs, l'efficacité d'ablation est plus importante en régime femtoseconde car l'ensemble de l'impulsion laser atteint la cible et participe donc à l'ablation de la matière, tandis qu'en régime nanoseconde une partie significative de l'impulsion est absorbée par le panache d'ablation et participe à son échauffement. Cependant, la plus faible efficacité d'ablation en régime nanoseconde est contrebalancée par une température électronique du plasma plus élevée, permettant une émission plus importante pour un temps caractéristique des mesures LIBS [30].

I.1.a.2. Influence de la longueur d'onde du laser d'ablation

L'influence de la longueur d'onde du laser d'ablation sur la formation du plasma en régime nanoseconde s'avère très importante.

Comme nous l'avons vu précédemment, en régime nanoseconde le début de l'impulsion atteint le matériau tandis que la fin de l'impulsion laser est absorbée par le panache d'ablation. La proportion de ces deux phénomènes dépend de la longueur d'onde du laser [13].

Généralement, plus la longueur d'onde laser est importante plus le plasma produit présente une température importante du fait d'une absorption d'une partie de l'impulsion laser [31] et d'un échauffement par effet Bremsstrahlung inverse [26], plus important pour les lasers de longueur d'onde élevée. Avec un laser UV une partie plus importante de l'impulsion laser va atteindre le matériau, induisant une meilleure efficacité d'ablation.

Ainsi, l'ablation laser UV est plus efficace que l'ablation IR [31], car le faisceau IR va être absorbé en plus grande partie par le plasma. Cependant, la plus faible efficacité d'ablation avec le laser IR est contrebalancée par une température du plasma plus élevée, permettant une émission plus importante. De plus, le laser UV génère un plasma de densité électronique plus élevée qu'avec le laser IR.

I.1.a.3. Influence du milieu ambiant et uniformité du plasma

Une fois le plasma formé, il va interagir avec le milieu ambiant par le biais de divers phénomènes. Ainsi, la pression et la composition du gaz ambiant ont une importante influence sur les caractéristiques physiques ainsi que sur l'uniformité du plasma [32]. Cependant, dans cette thèse **les analyses seront réalisées exclusivement à pression atmosphérique** afin de rester dans des conditions adaptées à l'analyse *in situ* ou en ligne. En revanche le changement de composition du gaz ambiant est envisageable dans le cas d'une technique de terrain, comme en témoignent les systèmes LIBS portables commerciaux des sociétés *Bruker* et *Quantum RX*.

Dans le cas de cette thèse, deux compositions de gaz ont été sélectionnées : l'air ambiant (78 % de N₂, 21 % de O₂ et 0.9 % d'Ar) et l'atmosphère d'argon [33].

Les plasmas produits sous argon sont spatialement plus uniformes en densité et en température électronique. Ceci peut être attribué à la formation d'une couche isolante de gaz ionisé en bordure du plasma [34], [35]. Les atomes d'argon ayant une différence d'énergie entre le niveau électronique fondamental et le premier niveau excité très importante (11.55 eV), les proportions de collisions inélastiques (induisant une excitation ou une désexcitation des atomes) entre le plasma et les atomes d'argon sont très faibles. Ainsi les électrons libres dans le plasma interagissent avec les atomes d'argon principalement par le biais de collisions

élastiques et conservent leur énergie cinétique du fait qu'ils ont une masse bien plus faible que les atomes d'argon.

L'air ambiant étant majoritairement composé de molécules, les collisions inélastiques entre les électrons du plasma et le gaz prévalent, du fait des nombreux niveaux ro-vibrationnels moléculaires. Le plasma d'ablation est donc non uniforme spatialement en densité et en température électronique. En effet, sous air ambiant le plasma en périphérie est plus froid et dispose d'une densité électronique plus faible qu'au cœur.

Par ailleurs, le plasma produit sous argon a une température plus importante que celui produit sous air. Cela s'explique d'une part par moins de perte d'énergie cinétique par collisions inélastiques des électrons libres et d'autre part par une conduction thermique plus importante sous air ambiant que sous argon [26].

Dans les deux cas le plasma peut être approximé en deux zones, avec la périphérie du plasma qui présente une température et une densité électronique plus faible que le cœur du plasma. Sous argon, la périphérie froide du plasma correspond à une fine couche de gaz ionisé, tandis que sous air cette périphérie du plasma est plus épaisse [33].

I.1.a.4. Emission optique

Une fois la température électronique maximale atteinte, dès la fin de l'impulsion laser l'impulsion laser, le plasma commence son refroidissement. Durant toutes ces phases les électrons, ions et atomes neutres qui le composent interagissent de diverses manières [36] et émettent un rayonnement optique. Cette émission est produite par divers phénomènes physiques.

- Lorsqu'un électron libre passe à proximité d'une particule chargée ou d'un atome neutre, il est ralenti. Cette perte d'énergie cinétique est convertie en rayonnement optique. Ce phénomène est appelé « **rayonnement continu de freinage** » ou « **bremsstrahlung** ».

- Lorsqu'un électron libre est capturé par un ion, ce dernier devient un atome neutre excité. Dans le même temps, le surplus d'énergie cinétique de l'électron capturé est libéré par émission d'un photon. Ce phénomène est appelé « **recombinaison radiative** ».

- Enfin, au sein des atomes neutres et des ions présents dans le plasma, certains de leurs électrons de valence vont se retrouver dans des niveaux d'énergie excités en raison de la température élevée dans le milieu. Au fil du temps ces électrons vont alors **se désexciter spontanément** vers un niveau de plus basse énergie, en émettant là encore un photon.

La désexcitation des électrons liés a lieu sur des niveaux discrets dépendant de l'espèce chimique atomique neutre ou ionique, l'émission optique qui en résulte s'appelle **l'émission spontanée**. Ainsi l'émission optique produite par ce phénomène est caractéristique de l'espèce qui l'émet, c'est-à-dire que chaque espèce chimique présente des raies d'émission à des longueurs d'onde bien définies. Le spectre de raies obtenu en LIBS **provient de ce phénomène** et la mesure des raies d'émission permet **l'identification** ainsi que la **quantification des éléments chimiques** présents dans le matériau analysé [13], [37]. A l'inverse, les deux premiers phénomènes cités (le bremsstrahlung et les recombinaisons radiatives) sont à l'origine d'un rayonnement continu, particulièrement présent au début de la formation du plasma à cause de sa plus forte densité électronique.

Il faut noter que les éléments chimiques présents dans le plasma vont être sous diverses formes (atomes neutres, ions ou molécules) selon la température du plasma. Ainsi l'émission du plasma varie rapidement au cours du temps et va suivre l'ordre suivant :

- D'abord, le continuum est prépondérant (pendant les premières nanosecondes jusqu'à la centaine de nanosecondes) ;
- Après refroidissement du plasma, l'émission des ions devient majoritaire (de quelques centaines de nanoseconde jusqu'à la microseconde¹) ;
- Vient ensuite l'émission des atomes neutres (à partir de la microseconde jusqu'à quelques microsecondes) ;
- Enfin, l'émission de molécules diatomiques peut parfois prendre le dessus (pour des temps de l'ordre de 10 μs ou plus).

Par la suite la température devenant trop faible, l'émission devient alors négligeable. Il faut noter que les ordres de grandeurs temporels varient énormément en fonction des facteurs expérimentaux (durée d'impulsion, fluence² et longueur d'onde du laser, nature du matériau ...).

Afin d'obtenir des spectres de bonne qualité, c'est-à-dire pour lesquels le rapport signal sur fond ou signal sur bruit est favorable, la mesure résolue en temps est nécessaire [13]. On parle ainsi de fenêtre temporelle d'analyse et cette dernière est définie par deux grandeurs :

- Le délai : c'est le temps entre l'impulsion laser et le début de la mesure spectrométrique.
- La largeur de porte : c'est la durée durant laquelle le détecteur intègre le signal.

Ainsi les analyses LIBS ont lieu classiquement aux instants où l'émission ionique et atomique sont prépondérantes.

L'émission n'est pas le seul phénomène physique à apparaître dans le plasma. En fonction de la température, l'absorption peut également jouer un rôle important, et notamment le phénomène dit d'auto-absorption.

I.1.b. Auto-absorption

L'intensité lumineuse pour une longueur d'onde donnée est donc la résultante de l'émission provenant du cœur du plasma, partiellement absorbée par les espèces présentes au cœur et à la périphérie, mais aussi de l'émission de la périphérie partiellement absorbée par les espèces présentes dans la périphérie [33] (Cf. équation I.2). L'absorption optique est intégrée dans la direction d'observation. A noter que l'absorption du rayonnement peut être produite par divers phénomènes [34], nous ne considérerons dans cette partie que l'absorption optique d'un atome.

En toute rigueur l'émission provenant du plasma suit l'équation suivante :

$$I(\lambda) = \varepsilon_c * (1 - e^{-\tau_c}) * e^{-\tau_p} + \varepsilon_p * (1 - e^{-\tau_p}) \text{ (Equation I.2) [33]}$$

Où : $I(\lambda)$ est la luminance provenant du plasma à la longueur d'onde λ (exprimée en $W.m^{-2}.sr^{-1}$) ; les indices c et p représentent respectivement le cœur et la périphérie du plasma ; ε est le coefficient d'émission du plasma à la longueur d'onde λ (exprimé en $W.m^{-2}.sr^{-1}$) ; τ est l'épaisseur optique du plasma dans la direction d'observation (axe \vec{z} dans la Figure 2).

¹ Cela dépend de l'énergie de première ionisation (E_{IP}) de l'éléments chimique considéré

² La fluence est la densité d'énergie par unité de surface du faisceau laser, exprimée en J/cm^2

Dans le cas où l'émission à la périphérie du plasma est négligeable, l'équation I.2 peut être simplifiée par la relation suivante :

$$I(\lambda) = \varepsilon * (1 - e^{-\tau}) \text{ (Equation I.3) [33]}$$

Avec la même notation que l'équation I.2.

Dans le cas d'une espèce émettrice (X) **présente en grande quantité** dans le matériau, l'espèce présente dans le cœur du plasma va émettre un rayonnement optique à des longueurs d'onde bien spécifiques (raies spectrales caractéristiques de l'espèce). Cependant, c'est aussi cette même espèce (X) présente dans la périphérie du plasma qui va être la principale source d'absorption du rayonnement émis à ces mêmes longueurs d'onde. L'absorption du rayonnement émis par la même espèce est bien connue et est appelée **l'auto-absorption**.

L'absorption optique dans la direction d'observation suit l'équation suivante :

$$\tau = \alpha * L \text{ (Equation I.4) [33]}$$

Où : τ est l'épaisseur optique du plasma ; L est le diamètre du plasma dans la direction d'observation ; α est le coefficient d'absorption du plasma.

Le coefficient d'absorption (en m^{-1}) dépend de divers facteurs [33] :

$$\alpha(\lambda) = \pi * r_0 * \lambda^2 * f_{lu} * n_l * P(\lambda) * (1 - e^{-hc/\lambda k_B T}) \text{ (Equation I.5)}$$

Où : r_0 est le rayon classique de l'électron (exprimé en m) ; h est la constante de Planck (exprimée en $m^2 kg/s$) ; c la vitesse de la lumière dans le vide (exprimée en m/s) ; f_{lu} est la force d'oscillateur de la transition (sans dimension) ; n_l la densité de population du niveau inférieur de la transition (exprimée en m^{-3}) ; k_B la constante de Boltzmann (exprimée en J/K) ; T la température du plasma (exprimée en K) et $P(\lambda)$ est le profil spectral normalisé de la raie, en considérant les différents phénomènes d'élargissements spectraux (sans dimension, Cf. partie I.1.d).

L'équation I.5 montre que l'auto-absorption sera importante pour une température (T) faible, une force d'oscillateur (f_{lu}) élevée et pour une densité de population sur le niveau bas de la transition (n_l) importante. Elle est donc favorisée par la densité de l'espèce dans le plasma, donc par une forte concentration de l'élément dans l'échantillon. En outre, l'auto-absorption est plus importante dans le cas des **raies dites résonantes**, c'est-à-dire dont le niveau bas est le niveau fondamental d'énergie 0 eV pour lequel la densité de population est généralement la plus élevée dans les conditions d'un plasma LIBS.

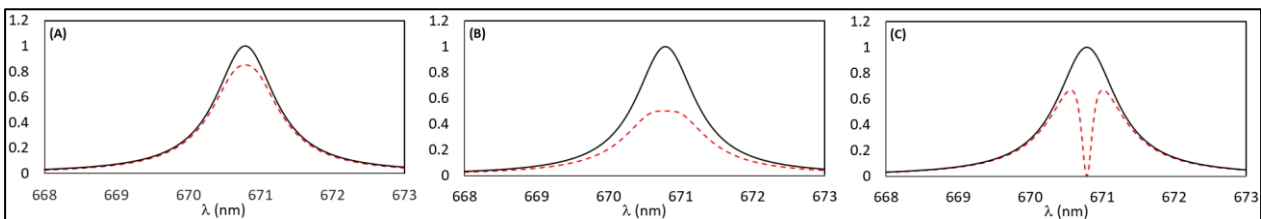


Figure 1 : Profils simulés de raies auto-absorbées : (A) faiblement et plasma uniforme, (B) moyennement et plasma non uniforme (raie écrêtée), (C) fortement et plasma non uniforme (raie renversée). La raie noire correspond au cas sans auto-absorption. L'échelle en abscisse est arbitraire [38].

L'auto-absorption produit une distorsion du profil de la raie, présenté Figure 1, allant d'une faible diminution de l'intensité au centre jusqu'au renversement de la raie en cas de forte absorption [38].

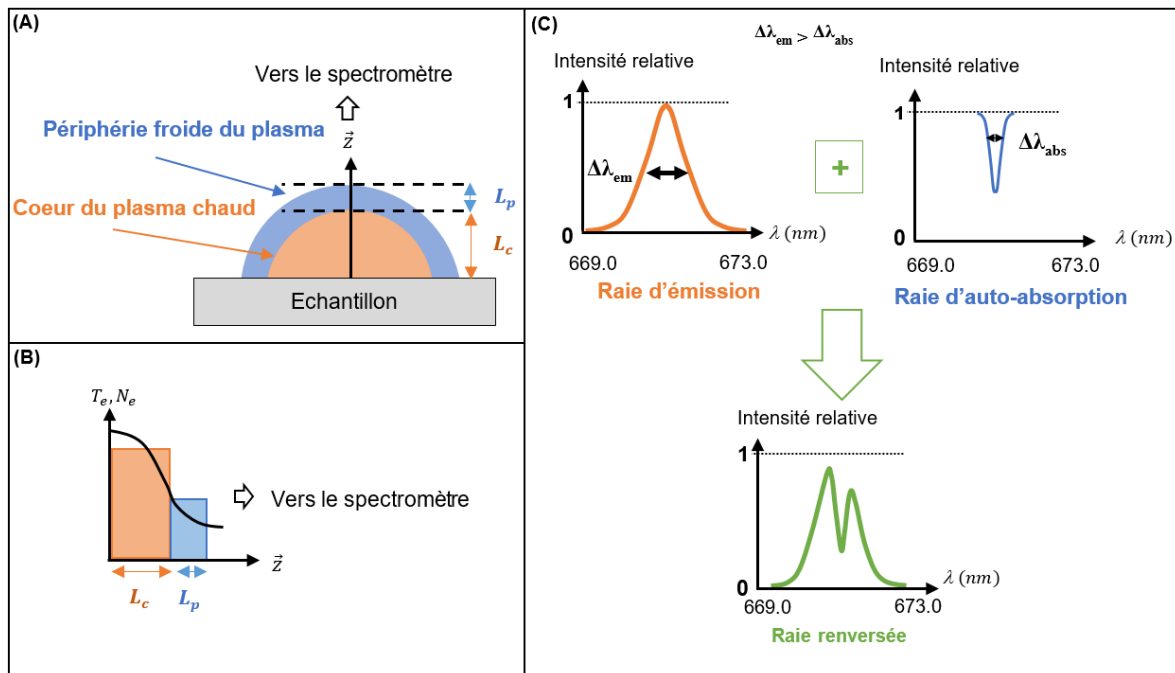


Figure 2 : (A) Schéma d'un plasma non uniforme avec l'approximation en deux zones spatiales : le cœur du plasma (en orange) et la périphérie du plasma (en bleu). (B) Schéma des caractéristiques physiques (température T_e et densité électronique N_e) en fonction de la distance par rapport à la surface de l'échantillon (\bar{z}). L_c et L_p respectivement le rayon du cœur et l'épaisseur de la périphérie du plasma. (C) Représentation schématique des phénomènes optiques apparaissant dans le plasma : l'émission au cœur du plasma, l'absorption à la périphérie et la résultante des deux phénomènes [33].

Ce renversement est expliqué par le fait que la raie d'émission provenant majoritairement du **cœur** présente une largeur spectrale importante induite par effet Stark du fait de la densité électronique élevée. Le creux d'absorption qui provient majoritairement de la **périphérie du plasma** plus froide, présente une largeur spectrale plus faible du fait d'une densité électronique faible (Cf. Figure 2 (C) ; $\Delta\lambda_{em} > \Delta\lambda_{abs}$).

I.1.c. Analyse quantitative par LIBS

Nous allons voir dans cette partie deux méthodes de quantification généralement utilisées.

I.1.c.1. Etalonnage univarié en intensité lumineuse

La première méthode de quantification est la plus simple et la plus fréquemment employée. Il s'agit de l'étalonnage univarié en intensité lumineuse.

En l'absence d'auto-absorption, pour une température donnée, l'intensité lumineuse d'une transition est proportionnelle à la quantité de l'espèce présente dans le plasma.

Le choix de la raie est une **étape primordiale pour obtenir de bonnes performances analytiques**. Pour cela il faut sélectionner une raie non auto-absorbée et suffisamment intense à la fois (cela dépend de la gamme de concentration de l'analyse) [13]. En effet, l'auto-absorption d'une raie résonante ou d'une raie avec un niveau électronique bas de faible énergie sera très importante pour un élément de concentration élevée [39]. Ainsi, pour les fortes concentrations, **les raies résonantes sont alors à proscrire** [40]. Il faudra sélectionner

une raie impliquant des niveaux de plus hautes énergies. Dans le cas d'une analyse d'éléments à l'état de traces, les raies résonantes permettront d'obtenir une bonne sensibilité et limite de détection [41].

Par ailleurs, il est nécessaire de choisir une raie non interférée par les raies spectrales d'autres éléments chimiques (on parle d'interférences spectrales). Cette dernière condition doit être étudiée au cas par cas, car elle dépend de la composition chimique du matériau.

L'analyse quantitative est effectuée en mesurant préalablement l'intensité lumineuse de la raie sélectionnée avec des étalons de concentrations différentes et connues avec précision. Les étalons doivent avoir la même matrice que l'échantillon afin d'éviter que les caractéristiques du plasma soient différentes [13]. C'est ce que l'on appelle les effets de matrice, qui s'expliquent par le fait que l'émission d'un analyte de concentration donnée, dans deux matrices distinctes, sera différente du fait de la différence d'ablation du matériau et des caractéristiques physiques du plasma (température et densité électronique). On trace l'intensité lumineuse de la raie en fonction de la concentration de l'analyte. La droite de régression linéaire obtenue par la méthode des moindres carrés permet de prédire la concentration d'échantillons inconnus de même matrice et dans la gamme de teneur fixée. La mesure des échantillons et des étalons doit être **effectuée rigoureusement dans les mêmes conditions**.

Enfin, en effectuant plusieurs fois les mesures des étalons et des échantillons, il est possible d'estimer la précision de la mesure, comme le montre la droite d'étalonnage ci-dessous (Figure 3).

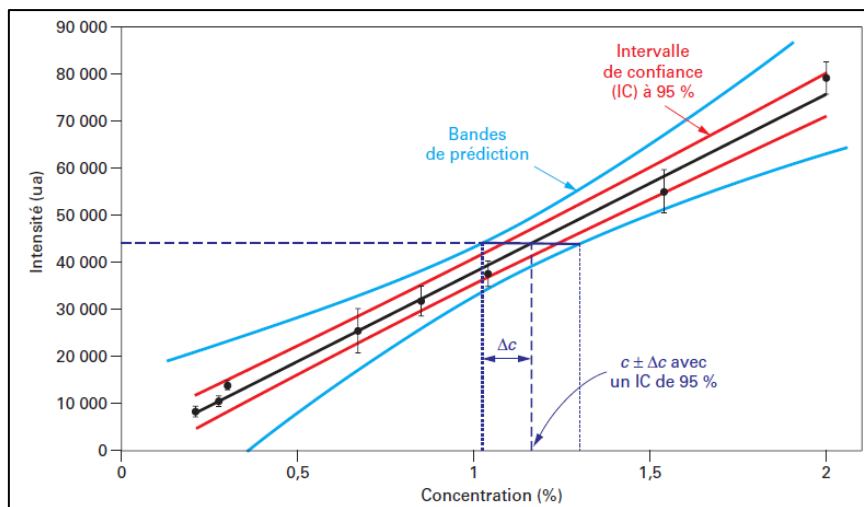


Figure 3 : Etalonnage univarié en intensité lumineuse : en abscisse la concentration de l'analyte (exprimée en %) ; en ordonnée l'intensité lumineuse mesurée (exprimée en unité arbitraire). La droite noire représente la droite de régression linéaire ; les courbes rouges l'intervalle de confiance ; les courbes bleues représentent les bandes de prédiction [13].

L'intervalle de confiance ainsi que la bande de prédiction, permettent d'estimer l'incertitude de la concentration de l'échantillon déterminée par la droite d'étalonnage [42]. La **bande de prédiction** prend en compte le nombre de répétitions effectuées, généralement faible ($n \in [3 ; 10]$).

Grâce à la droite d'étalonnage et la bande de prédiction, il est ainsi possible de déterminer la concentration d'un échantillon avec une incertitude associée ($\bar{c} \pm \Delta C$). L'incertitude fournie

(ΔC) permet d'estimer que la valeur déterminée (\bar{C}) correspondant à la valeur réelle avec un degré de confiance donné (généralement 95 %), pour une méthode juste³.

Dans l'analyse quantitative en général, différentes caractéristiques permettent d'évaluer les performances analytiques d'une méthode. Nous pouvons citer quatre grandeurs qui nous intéressent dans cette étude, la fidélité, la justesse, la répétabilité et la reproductibilité d'analyse. D'après le livre de la CETAMA [43], la fidélité est l'écart des mesures répétées d'un même échantillon dans des conditions données. La justesse est l'écart entre la valeur moyenne des valeurs mesurées et la valeur réelle ou de référence, on la caractérise par l'erreur systématique. La répétabilité d'analyse est la fidélité de la méthode **pour des mesures réalisées dans les mêmes conditions** (même opérateur, système de mesure, procédure, lieu etc...) et **pour un faible intervalle de temps**. La reproductibilité d'analyse caractérise la fidélité de la méthode **pour des conditions de mesure différentes** et pour **un intervalle de temps pouvant être important**.

L'incertitude relative $\frac{\Delta C}{\bar{C}}$ (%) obtenue à la suite d'une analyse univariée prend en compte la fidélité de la méthode et d'éventuels biais dans la mesure des étalons.

L'étalonnage univarié est la méthode de quantification la plus simple qui peut être utilisée et qui permet d'obtenir de bonnes performances pour une matrice donnée. A titre d'exemple, Y. Zhang et al. [44] ont comparé les performances analytiques de la LIBS à celles de la spectrométrie d'émission optique à source étincelle (Spark-OES, technique de référence), en utilisant un étalonnage univarié pour les deux techniques réalisé sur un acier inoxydable de référence (N° ss401/2–ss410/2). Les auteurs ont obtenu des limites de détection (LoD) de **27 ppm pour le phosphore (P)** et de **14 ppm pour le chrome (Cr)** contre 12 ppm et 14 ppm respectivement avec l'analyse à étincelle. L'analyse LIBS aboutit à une incertitude relative de 5.2 % pour une concentration de 210 ppm de phosphore et de 2.2 % pour une concentration de 1.07 %m de chrome, contre 3.1 % et 1.1 % respectivement avec la technique de référence. De plus, l'analyse LIBS aboutit à une erreur systématique de -40 ppm avec le phosphore (soit 19 % de différence relative) et de +0.01 %m avec le chrome (soit 1 % de différence relative).

Cependant, il faut noter que l'analyse univariée n'utilise qu'une petite partie de l'information disponible dans les spectres d'émission, du fait qu'elle ne prend en compte qu'une seule raie. A l'inverse les analyses multivariées permettent d'utiliser plusieurs raies, voire l'ensemble du spectre pour l'analyse qualitative et quantitative.

Dans ce manuscrit nous ne détaillerons pas les méthodes multivariées, mais il faut toutefois noter que pour le cas de l'analyse isotopique, elles permettent d'effectuer l'analyse quantitative même dans le cas où le spectre n'est que partiellement résolu, du fait d'une largeur de raie importante comparée au décalage isotopique [45]. Ce cas est régulièrement rencontré comme nous le verrons par la suite. Par ailleurs, les méthodes multivariées peuvent également être employées afin d'utiliser l'ensemble des informations disponibles sur l'isotopie, dans le cas de spectres complexes obtenus avec des éléments chimiques tels que l'uranium, comme le montre l'étude de Mao et al. [22]. Dans cette étude, les auteurs ont utilisé la méthode de régression *Partial Least Squares* (PLS) afin de tirer profit des très nombreuses raies et bandes d'émission atomiques, ioniques et moléculaires permettant de discriminer l'uranium 238 de l'uranium 235.

Ainsi les analyses LIBS univariées et multivariées permettent de quantifier avec de bonnes performances analytiques des éléments chimiques ou isotopes présents dans un matériau

³ Une méthode juste est une méthode qui fournit une valeur sans biais (erreur systématique)

solide, en utilisant des étalons afin de corriger les effets de matrice propres à toutes les techniques d'analyse directe des solides, notamment basées sur l'ablation laser. Cette condition est toutefois difficile à satisfaire dans le cas des mesures en ligne ou *in situ* qui nous intéressent ici, pour lesquelles des étalons représentatifs ne sont pas toujours disponibles.

I.1.c.2. Analyses LIBS sans étalonnage

Les méthodes dites auto-calibrées en LIBS sont appelées CF-LIBS pour *Calibration-Free LIBS*. La CF-LIBS permet d'effectuer rapidement l'analyse quantitative d'un échantillon inconnu sans étalons, quelle que soit sa matrice [39].

Le principe de la CF-LIBS est de déterminer la concentration de tous les éléments de concentration significative [39]. Ainsi en effectuant une analyse spectrale large bande de l'émission du plasma, il est possible de déterminer les caractéristiques physiques du plasma et par la suite de déterminer la composition de l'ensemble du matériau et sans l'utilisation d'étalons.

La détermination des caractéristiques physiques du plasma et la quantification sont réalisées grâce à la modélisation d'une partie ou de l'ensemble du spectre d'émission basée sur les lois de Maxwell, de Saha et de Boltzmann, et suppose donc que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local soit vérifiée (Cf. partie I.1.e). Cette modélisation nécessite également la connaissance précise des données spectroscopiques des raies des différents éléments chimiques utilisées (disponibles dans la base de données NIST ASD notamment).

La CF-LIBS consiste ensuite à déterminer la concentration relative des différents éléments chimiques présents dans le matériau, par le biais de la loi de conservation de la masse, dont le total est de 100 % :

$$\sum_{i=1}^N C_i = 100 \% \text{ at. (Equation I.6) [39]}$$

Avec N le nombre total d'éléments chimiques présents dans le matériau ; C_i la concentration relative de l'élément chimique i (exprimée en % at.).

Cependant la CF-LIBS présente généralement des faiblesses de justesse et de fidélité notamment dans le cas de la quantification d'éléments mineurs (< 1 %) [39]. Cette **limitation est inhérente à la méthode**. En effet, même en obtenant des incertitudes absolues faibles sur les éléments majoritaires, du fait de l'équation I.6 et de la propagation de l'incertitude, l'incertitude relative sur les éléments mineurs sera importante. Ce phénomène est très bien illustré par la simulation de l'analyse de matériaux simples (alliages binaire et d'aluminium) par Tognoni et al. [46]. Dans cette étude les auteurs ont simulé des spectres LIBS d'un alliage contenant 97.6 %m d'aluminium et 0.44 %m de cuivre, spectres analysés ensuite par CF-LIBS. Une erreur relative de 73 % sur la concentration du cuivre est obtenue, alors que le biais est de seulement 1 % sur la concentration de l'aluminium. Toutefois une nouvelle approche proposée par C. T. Chen et al. [47] en 2018, permet de limiter cette faiblesse et ainsi de quantifier des éléments à l'états de traces par une approche en deux étapes avec une mesure à court délai et une à long délai.

Enfin, les plasmas en général sont non uniformes par nature, mais il est possible de minimiser la non-uniformité des plasmas induits par ablation laser en effectuant les analyses sous argon notamment [34].

A noter que l'auto-absorption est présente même dans le cas de plasma uniforme. C'est la raison pour laquelle des groupes ont élaboré diverses méthodes pour corriger l'auto-

absorption de certaines raies comme par exemple l'algorithme de correction de l'auto-absorption SAC (pour *Self-Absorption Correction*) [48], ou par la comparaison de l'élargissement de Lorentz mesuré expérimentalement⁴ à l'élargissement Stark estimé [49], etc...

L'algorithme de correction de l'auto-absorption SAC développée par D. Bulajic et al. [48] consiste en premier lieu à estimer la densité électronique, la température et la composition de l'échantillon par la méthode de CF-LIBS classique. En comparant la largeur spectrale des raies à la largeur théorique (sans auto-absorption), les auteurs estiment le coefficient d'auto-absorption (SA). L'algorithme sélectionne les raies les moins auto-absorbées et affine de manière itérative la détermination de la densité électronique, la température, la composition chimique et le coefficient d'auto-absorption pour chaque raie, jusqu'à convergence du spectre modélisé et du spectre expérimental.

La méthode de correction de l'auto-absorption basée sur la mesure de l'élargissement de Lorentz développée par A. M. El Sherbini et al. [49] est analogue à la méthode SAC, sans la dernière étape de simulation du spectre.

Toutefois, l'ensemble de ces méthodes permettent de corriger des raies qui ne sont pas trop fortement auto-absorbées.

Une autre solution a été proposée par Jörg Hermann et brevetée par le CNRS [50], qui permet de modéliser les spectres d'émission intégrés sur tout le volume du plasma **en prenant en compte la non uniformité** de ce dernier. Pour cela l'algorithme modélise des parties spécifiques du spectre par itérations.

Cette méthode consiste en premier lieu à approximer le plasma comme uniforme (une seule zone). L'algorithme estime la température et la densité électronique apparentes, puis les concentrations des différents éléments chimiques étape par étape. Le spectre modélisé converge de manière itérative vers le spectre expérimental. Enfin, en fonction des profils spectraux des raies observées le modèle peut augmenter le nombre de zones du plasma et estimer les caractéristiques physiques dans les diverses zones [35]. Cet algorithme permet ainsi de tenir compte de l'auto-absorption même très importante, comme dans le cas des raies dites renversées [34].

Grâce à cette variante Hermann et al. [51] ont effectué des analyses de dépôts en couches minces avec des performances pouvant être meilleures que certaines techniques de référence d'analyse d'extrême surface.

⁴ Cet élargissement de Lorentz mesuré expérimentalement correspond à l'élargissement Stark et à l'élargissement résonnant apparaissant du fait de l'auto-absorption comme présenté partie I.1.d

I.1.d. Phénomènes d'élargissements spectraux

Divers phénomènes peuvent produire un élargissement des raies spectrales [52], que nous allons présenter dans cette partie.

I.1.d.1. Présentation des différents élargissements spectraux

On peut citer deux phénomènes d'élargissements qui présentent des profils de Gauss, le premier est l'élargissement par effet Doppler et le second est l'élargissement instrumental aussi appelé convolution par la fonction d'appareil. Deux autres phénomènes d'élargissements présentent des profils de Lorentz, à savoir l'élargissement naturel et l'élargissement collisionnel aussi appelé effets de pression. Enfin, un dernier élargissement, provoqué par l'auto-absorption et la non-uniformité du plasma (Cf. Figure 1), présente un profil spectral complexe qui n'est pas décrit par une seule fonction de Gauss, ou de Lorentz ou même de Voigt.

Elargissement Doppler :

Ce phénomène d'élargissement a la particularité d'être **produit par l'observation** de la raie spectrale émise. Dans le cas d'une particule émettrice, l'élargissement est produit par son mouvement par rapport à l'observateur (le système de collecte et d'analyse spectrale). L'élargissement est donc proportionnel à la vitesse de déplacement de la particule par rapport à l'observateur [52]. Ainsi une émission monochromatique d'une particule en mouvement va induire une diminution ou une augmentation de la longueur d'onde $\Delta\lambda$ proportionnelle à sa vitesse v :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \pm \frac{v}{c} \text{ (Equation I.7)}$$

Avec v la vitesse de la particule émettrice et c la vitesse de la lumière dans le vide (toutes deux exprimées en m/s) ; λ_0 la longueur d'onde centrale d'émission de la raie considérée (exprimée en nm) et $\Delta\lambda$ le décalage spectral induit par effet Doppler (exprimé en nm).

Le signe - correspond au déplacement de l'émetteur vers l'observateur (produisant ainsi un décalage spectral vers le bleu) et le signe + correspond à son éloignement (produisant ainsi un décalage spectral vers le rouge).

Dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local (ETL) présenté dans la partie I.1.e.1, les espèces ont une distribution de vitesse dans toutes les directions selon la loi de Maxwell-Boltzmann (Equation I.17). Ainsi les différentes particules d'une espèce donnée présentes dans le plasma vont se rapprocher et s'éloigner de l'observateur selon cette distribution, provoquant des décalages spectraux vers le rouge et vers le bleu aboutissant à un élargissement spectral de la raie observée avec un profil gaussien.

Comme nous le verrons dans la partie I.1.e.1 avec l'équation I.17, la dispersion en vitesse augmente avec la température du milieu. Ainsi quand la température augmente, l'élargissement produit par effet Doppler augmente également suivant l'équation I.8 :

$$\Delta\lambda_{Doppler} = 2 * \lambda_0 * V_s = 2 * \lambda_0 * \sqrt{\frac{2k_B T}{m * c^2}} \text{ (Equation I.8)}$$

Avec $\Delta\lambda_{Doppler}$ qui représente la largeur totale à mi-hauteur produite par effet Doppler (exprimée en pm) ; V_s est la vitesse de Maxwell la plus probable (exprimée en m/s) ; k_B la constante de Boltzmann (exprimée en J/K) ; T la température du milieu (exprimée en K), m la masse de l'espèce considérée (exprimée en kg) et les mêmes notations que les équations précédentes pour les autres termes.

Il faut également noter que le déplacement des espèces dans le plasma par diffusion va provoquer un **décalage spectral de la raie d_D** , correspondant au terme $\Delta\lambda$ dans l'équation I.7, dépendant de la vitesse v de l'élément par rapport à l'observateur.

Il faut noter que ce phénomène d'élargissement est important pour une espèce de faible masse. A titre d'exemple, pour un plasma à $T = 8000$ K, l'élargissement de la raie résonante de Li I à 670.7 nm est de $\Delta\lambda_{Doppler}^{Li I} = 19.6 \text{ pm}$ et l'élargissement de la raie de U II à 424.43 nm est de $\Delta\lambda_{Doppler}^{U II} = 2.1 \text{ pm}$.

Elargissement instrumental :

Cet élargissement des raies ($\Delta\lambda_{instrum}$), généralement de type gaussien, est induit par l'ensemble des composants optiques utilisés par le montage expérimental. Il peut être dû à la diffraction par la fente d'entrée et les optiques du spectromètre, à des imperfections dans les réglages optiques de l'appareil, etc... Ce phénomène est expliqué dans le livre de Moisan et al. [52], dans le manuscrit de thèse de M. L. Sankhé [36] et de façon plus détaillée dans l'article de Bouchareine [53] pour des spectromètre à réseau de diffraction notamment.

Ainsi l'élargissement instrumental s'avère complexe à calculer et dépend fortement du système instrumental utilisé. C'est pourquoi il est généralement déterminé expérimentalement par le biais de la mesure de raies de référence, produites par les lampes à cathodes creuses (*Hollow Cathode Lamp*, HCL). Ces lampes ont la particularité d'avoir des largeurs spectrales négligeables devant l'élargissement instrumental, permettant ainsi de déterminer l'élargissement instrumental en déterminant la largeur de la raie mesurée.

La mesure du spectre se fait généralement par le biais d'une caméra matricielle disposée en sortie du spectromètre. Plus la densité de pixels de cette caméra est importante, plus détaillée est la forme des raies affichées. Le paramètre caractérisant cet échantillonnage est la dispersion linéaire (DL) qui fournit la largeur spectrale intégrée par chaque pixel (exprimée en pm/px). Il s'agit d'un paramètre important car malgré un élargissement instrumental faible, si la dispersion linéaire est importante cela provoquera un mauvais échantillonnage et donc un élargissement de la raie.

Remarque : Une raie sera considérée comme bien définie quand elle est mesurée avec un minimum de 10 points sur l'ensemble de la raie.

Élargissement naturel :

Cet élargissement est présent en toutes circonstances et représente la largeur minimale d'une raie [52]. Ce phénomène s'explique par le fait qu'une transition radiative d'un électron passant du niveau haut i vers un niveau bas j va se réaliser avec une durée moyenne Δt , aussi appelée temps de vie et qui est de l'ordre de 10^{-7} s (sachant que $\Delta t = 1/A_{ij}$ ⁵). D'après le principe d'incertitude d'Heisenberg une variation d'énergie ΔE apparaît sur les niveaux i et j telle que $\Delta t * \Delta E \geq \hbar/2\pi$ (Cf. Figure 4). Or comme on peut lier la différence d'énergie entre les deux niveaux avec la longueur d'onde du photon émis par l'équation $\Delta E_{ij} = \frac{hc}{\lambda}$ (Equation I.9), la raie est élargie en longueur d'onde de $\Delta\lambda_{Naturel}$ suivant un profil Lorentzien [52], [36].

Cependant, l'élargissement spectral induit par ce phénomène est très faible ($\approx 10^{-3}$ pm) et est donc négligé.

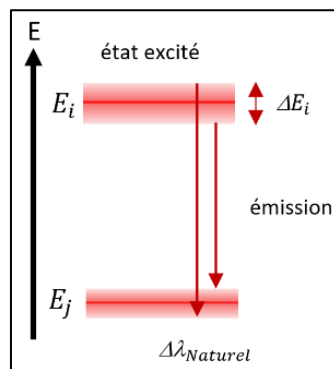


Figure 4 : Principe de l'élargissement naturel.

Élargissement collisionnel :

Cet élargissement s'explique par le fait que les collisions entre particules (atomes, ions, électrons) vont induire une perturbation des états excités et ainsi modifier leur temps de vie Δt . Ainsi par le même processus que l'élargissement naturel, la modification de la durée de vie va induire un élargissement spectral de la raie concernée.

Les élargissements collisionnels sont causés par différents phénomènes qui découlent de la nature de la particule qui entre en collision avec l'espèce émettrice.

L'élargissement de Van der Waals :

Ce phénomène d'élargissement apparaît dans le cas de collisions entre un atome émetteur et un autre atome neutre. Il apparaît principalement dans le cas d'un gaz neutre ou d'un plasma très faiblement ionisé.

L'élargissement Stark :

Ce phénomène est induit par l'interaction entre l'élément émetteur (un atome par exemple) et une particule chargée (électron ou ion).

⁵ Le coefficient d'Einstein d'émission spontanée (A_{ij} , exprimé en s^{-1}) informe sur le nombre d'électrons passant du niveau haut i vers le niveau bas j durant 1 seconde

Pour expliquer le phénomène Stark, il existe deux théories distinctes. La théorie « quasi statique » [52] qui consiste à considérer que l'élément émetteur est soumis à des champs électriques produits par les ions dans le plasma, du fait qu'ils présentent une faible vitesse. Puis la théorie « collisionnelle » [54] qui décrit l'interaction avec les électrons, du fait qu'ils présentent une vitesse élevée.

Dans le cas de plasmas à l'ETL, les processus collisionnels sont dominés par les électrons (Cf. partie I.1.e.1). C'est la raison pour laquelle il faut considérer la deuxième théorie pour expliquer le phénomène Stark [55].

Ce sont les collisions entre l'atome émetteur avec les ions et les électrons présents dans le plasma qui vont entraîner une perturbation des états excités et ainsi provoquer l'élargissement spectral. L'élargissement Stark va donc dépendre de la densité d'espèces chargées et donc de la densité électronique du plasma [55]. Cependant, la contribution des ions dans l'élargissement Stark étant bien plus faible que celle des électrons elle peut être négligée, l'élargissement est ainsi décrit par l'équation I.10, pour les raies non-hydrogénoïdes⁶ :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 2W * \left(\frac{N_e}{N_e^{Ref}}\right) \text{ (Equation I.10)}$$

Où : $\Delta\lambda_{Stark}$ la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) d'une raie produite par élargissement Stark (exprimée en pm) ; N_e et N_e^{Ref} sont respectivement la densité électronique du milieu et de référence (exprimées en cm^{-3}) ; W est le paramètre d'élargissement Stark (exprimés en pm) fourni pour une densité électronique de référence N_e^{Ref} .

L'élargissement Stark dépend donc linéairement de la densité électronique du plasma pour les raies non-hydrogénoïdes. Cependant, il faut noter que le paramètre d'élargissement électronique (W) dépend dans une moindre mesure de la température. C'est pourquoi les valeurs de W fournies pour une raie spectrale donnée, le sont pour diverses gammes de température [56], [57]. Il faut durant la mesure de l'élargissement Stark, prendre une valeur de W interpolée à la température réelle du plasma.

Il faut noter que le phénomène Stark peut également induire un **décalage spectral** du fait des collisions ioniques et électroniques. Tout comme pour l'élargissement Stark, la contribution des ions est bien plus faible que celles des électrons pour les plasmas à l'ETL. Ce décalage spectral dépend donc linéairement de la densité électronique d'après l'équation [58] :

$$d_{Stark} = d_{Stark}^{ref} * \frac{N_e}{N_e^{Ref}} \text{ (Equation I.11)}$$

Avec d_{Stark} le décalage spectral induit par effet Stark sur la raie pour la densité électronique N_e (exprimé en pm) ; d_{Stark}^{ref} le paramètre de décalage Stark fourni pour une densité électronique de référence N_e^{Ref} (exprimé en pm).

Les plasmas produits par ablation laser ont une densité électronique importante ($N_e \in [10^{16}; 10^{19}]cm^{-3}$) et qui **dépend également de la pression du gaz ambiant**. A pression atmosphérique le phénomène d'élargissement Stark est donc le phénomène d'élargissement des raies prépondérant avec les élargissements Doppler et instrumental, selon la raie considérée et de nombreux autres facteurs.

⁶ Raie hydrogénoïde : Raie pour laquelle l'atome émetteur est un ion positif ne possédant qu'un seul électron, possédant ainsi une structure électronique semblable à celle de l'atome d'hydrogène

A titre d'exemple, pour une densité électronique de 10^{17} cm^{-3} l'élargissement Stark sur la raie de Li I à 670.7 nm est de $\Delta\lambda_{Stark}^{Li I} \approx 40 \text{ pm}$ et pour la raie de U II à 424.4 nm il sera de $\Delta\lambda_{Stark}^{U II} \approx 10 \text{ pm}$.

Dans la revue de S. S. Harilal et al. [14] sont présentés les ordres de grandeur de différents phénomènes d'élargissement (Stark, Doppler, Van der Waals...) en fonction de la température du plasma pour la raie de Rb I à 780 nm.

L'élargissement résonant :

L'élargissement résonant est dû au phénomène d'auto-absorption. Comme discuté partie I.1.b et montré Figure 1, l'auto-absorption aboutit à une sous-estimation de l'intensité lumineuse au centre de la raie. Cette absorption provoque également une surestimation de la largeur à mi-hauteur de la raie comme représenté Figure 5.

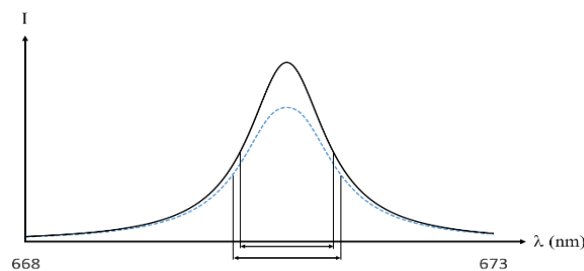


Figure 5 : Représentation de raies sans auto-absorption (trait continu) et auto-absorbée (trait pointillé) avec la largeur à mi-hauteur dans les deux cas [52].

Ce phénomène est important dans le cas d'une raie résonante ou disposant d'un niveau bas de basse énergie.

I.1.d.2. Elargissement total

Finalement, la largeur spectrale d'une raie mesurée expérimentalement est la résultante de ces différents phénomènes d'élargissement. Le profil spectral résultant est le produit de convolution du profil global lorentzien ($\Delta\lambda_L$) et du profil global gaussien ($\Delta\lambda_G$) [36] aboutissant à un profil spectral mixte appelé fonction de Voigt.

Les élargissements spectraux globaux gaussien ($\Delta\lambda_G$) et lorentzien ($\Delta\lambda_L$) peuvent être calculés par les équations suivantes :

$$\Delta\lambda_L = \Delta\lambda_{Naturel} + \Delta\lambda_{Stark} + \Delta\lambda_{Van\ der\ Waals} \quad (Equation\ I.12)$$

Et

$$\Delta\lambda_G = \sqrt{(\Delta\lambda_{Doppler})^2 + (\Delta\lambda_{Instrum})^2} \quad (Equation\ I.13)$$

Le profil global de la raie (profil de Voigt) est le produit de convolution du profil gaussien (f_G) et du profil lorentzien (f_L) :

$$I(\lambda) = cste + (f_G * f_L)(\lambda) = cste + A \frac{2\ln(2)}{\pi^{3/2}} \frac{\Delta\lambda_L/2}{(\Delta\lambda_G/2)^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-x^2}}{(\sqrt{\ln(2)} \frac{\Delta\lambda_L}{\Delta\lambda_G})^2 + (\sqrt{4\ln(2)} \frac{\lambda - \lambda_c}{\Delta\lambda_G/2} - x)^2} dx \quad (\text{Equation I.14})$$

Où $I(\lambda)$ est l'intensité à la longueur d'onde λ ; A est l'amplitude de la raie ; λ_c la longueur d'onde centrale ; x est le changement de variable $(\lambda - \lambda_c)$.

En réalisant une courbe d'ajustement le logiciel détermine les largeurs globales gaussienne et lorentzienne.

Dans le cas où $\Delta\lambda_G \approx \Delta\lambda_L$, des approximations peuvent être réalisées afin d'estimer l'élargissement de Voigt ($\Delta\lambda_V$) en fonction de l'élargissement total gaussien ($\Delta\lambda_G$) et de l'élargissement total lorentzien ($\Delta\lambda_L$) [59]. Une de ces approximations est la somme quadratique des deux élargissements :

$$\Delta\lambda_V = \sqrt{(\Delta\lambda_L)^2 + (\Delta\lambda_G)^2} \quad (\text{Equation I.15})$$

Cette approximation peut permettre de rapidement vérifier si un des profils spectraux gaussien ou lorentzien est prépondérant. Par exemple si on a un élargissement gaussien de 24 pm et un élargissement Lorentzien de 60 pm, l'élargissement de Voigt estimé avec l'équation I.15 est de 64.6 pm, soit une différence relative entre l'élargissement de Voigt et de Lorentz inférieure à 10 %. Dans ces conditions on en déduit que l'élargissement gaussien est négligeable face à l'élargissement de Lorentz.

Remarque 1 : A noter que les différents phénomènes d'élargissement spectraux que nous venons de détailler ne s'appliquent pas uniquement à l'émission spontanée, mais également à d'autres phénomènes optiques comme la fluorescence et l'absorption.

Remarque 2 : L'élargissement résonant provoqué par l'auto-absorption est un élargissement apparent de la raie issu de l'écrêtage plus ou moins marqué de la raie. Le profil qui en résulte est donc complexe, et sa largeur ne peut pas s'exprimer analytiquement de façon simple comme pour les élargissements gaussien et lorentzien.

I.1.e. Caractérisation du plasma LIBS

La caractérisation du plasma est primordiale pour une meilleure compréhension de son évolution, ainsi qu'une meilleure compréhension des phénomènes spectroscopiques entrant en jeu dans l'émission optique mesurée.

Quatre lois permettent ainsi une description complète d'un plasma à l'équilibre thermodynamique, il s'agit de la loi de Planck, la loi de Maxwell-Boltzmann, la loi de Boltzmann et la loi de Saha. Dans le cas d'un tel équilibre les processus collisionnels jouent un rôle prépondérant dans le plasma et son comportement.

Dans la partie suivante, nous allons donc voir dans un premier temps la signification de l'équilibre thermodynamique et les différents degrés d'équilibre. Nous verrons dans un second temps le type de processus qui prédominent dans ce type de plasma et les paramètres physiques permettant de caractériser son comportement. Enfin, nous verrons quelles sont les méthodes permettant de déterminer ces paramètres physiques.

I.1.e.1. Equilibre thermodynamique du plasma

L'équilibre thermodynamique complet (ETC)

Le cas le plus simple à décrire est celui d'un équilibre thermodynamique complet (ETC) [25],[36], [60]. Dans un plasma à l'ETC les collisions élastiques et les collisions inélastiques entre les différentes particules sont compensées par leurs processus inverses. Par exemple les processus d'excitation, d'ionisation et d'émission de rayonnement sont compensés par la désexcitation, la recombinaison et l'absorption optique [61]. On parle de **principe de micro-réversibilité** [36]. Dans ces conditions, la température de l'ensemble des espèces sont égales (atomes neutres, ions, électrons, etc...).

Dans le cas d'un plasma à l'ETC, la physique statistique permet de décrire l'ensemble du système. Les processus collisionnels entre les ions, les atomes neutres et les électrons, jouent un rôle majeur. Les électrons possédant une masse bien plus faible que les autres particules, leur vitesse pour une énergie cinétique donnée est donc bien plus importante. Les électrons génèrent par conséquent un plus grand nombre de collisions et ont un rôle prédominant dans ces plasmas [36]. Cependant, l'équilibre thermodynamique complet est un cas parfait et les plasmas de laboratoire ne l'atteignent jamais, du fait de perte d'énergies significatives.

De plus, comme nous l'avons vu précédemment le plasma produit par ablation laser est non stationnaire et non uniforme en température et en densités.

L'équilibre thermodynamique local (ETL)

L'équilibre thermodynamique local est un état du plasma, qui peut être caractérisé par : **la température (T) et la densité électronique (N_e) et les n-1 fractions atomiques ou massiques des éléments présents.**

Afin de vérifier que le plasma est à l'ETL il faut s'assurer que les taux de collisions électroniques sont plus importants que les taux de processus radiatifs (émission, absorption et recombinaison radiative...). Pour cela, le critère de McWhirter est celui le plus souvent utilisé en LIBS [61] : il se base sur le fait que le plasma à l'ETL est fortement collisionnel, il doit donc avoir une densité électronique suffisante pour que l'ETL puisse être vérifié. Le critère de McWhirter fournit une densité électronique limite (N_e^*) au-delà de laquelle l'ETL est susceptible d'être respecté :

$$N_e \geq N_e^* = 1.6 * 10^{12} * \sqrt{T_e} * (\Delta E_{ul})^3 \quad (\text{Equation I.16})$$

Où N_e et N_e^* sont respectivement la densité électronique du plasma et la densité électronique limite (exprimées toutes deux en cm^{-3}), T_e la température électronique (exprimée en K) et ΔE_{ul} le plus grand écart d'énergie, où des transitions radiatives sont permises, parmi tous les niveaux électroniques considérés (exprimé en eV).

Il faut toutefois noter que ce critère est une **condition nécessaire** à la validité de l'ETL mais **non suffisante** dans le cas de plasmas non stationnaires et non uniformes tels que les plasmas d'ablation laser. Il est donc nécessaire de vérifier le **critère de stationnarité et d'homogénéité** [61], [62]. C'est-à-dire que dans un faible volume du plasma, les variations temporelles et spatiales des caractéristiques du plasma (température et densité électronique) sont négligeables.

De plus, un plasma à l'équilibre thermodynamique local signifie que les processus collisionnels électroniques prédominent. Dans ces conditions l'ensemble des lois de la physique statistique

d'un ETC s'appliquent, excepté la loi du rayonnement de Planck. Ces lois permettent ainsi de **caractériser l'ensemble du plasma**.

La température d'un milieu est un indicateur de l'agitation thermique, c'est-à-dire de la vitesse moyenne de déplacement dans toutes les directions des particules qui constituent le milieu. Dans un plasma où les processus collisionnels sont prépondérants, il est ainsi possible d'en déduire la répartition des vitesses d'une particule pour une température donnée grâce à la loi de **Maxwell-Boltzmann**. Cette loi décrit la fonction de répartition des vitesses v d'une particule (atome, ion ou électron) de masse m dans un gaz de température (T) :

$$F(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} v^2 * e^{\left(\frac{-mv^2}{2k_B T}\right)} \quad (\text{Equation I.17})$$

Où m , n et v sont respectivement la masse, le nombre et la vitesse de la particule considérée (exprimés en kg, sans dimension et en m/s) ; T la température du milieu (exprimée en K) ; k_B la constante de Boltzmann (exprimée en $m^2 * kg * s^{-2} * K^{-1} = J/K$).

La fonction de répartition $F(v)$ obtenue permet ainsi de connaître la proportion de particules à la vitesse v pour une température T (exprimée en s/m).

Ainsi on voit que plus la température est élevée dans le milieu plus la dispersion en vitesse des particules est importante, ce qui va influencer le profil spectral des raies d'émission et d'absorption de la particule du fait de l'élargissement Doppler (Cf. partie I.1.d).

La température va également jouer un rôle important sur l'excitation des espèces dans le milieu. Plus la température va augmenter plus les électrons liés d'un atome vont être excités et ainsi être présents en grande proportion sur des niveaux d'énergie élevée. Ce phénomène est décrit par la loi de **Boltzmann**, qui permet d'en déduire la densité de population sur les différents niveaux d'énergie d'une espèce atomique ou ionique :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Z(T)} * e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)} \quad (\text{Equation I.18})$$

Avec N la densité volumique totale des atomes de l'espèce considérée (exprimée en m^{-3}) ; k_B la constante de Boltzmann (exprimée en $m^2 * kg * s^{-2} * K^{-1}$) ; E_i la différence d'énergie entre le niveau excité i et le niveau fondamental (exprimée en eV) ; g_i le degré de dégénérescence du niveau excité i et $Z(T)$ la fonction de partition de l'espèce et qui est calculée avec l'équation $Z(T) = \sum_i g_i e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T}\right)}$.

Enfin, comme déjà discuté, plus la température du milieu est importante plus les espèces chimiques présentes dans le milieu vont être sous forme ionique. Le phénomène d'ionisation par collisions électroniques est contrebalancé dans une certaine mesure par des phénomènes de recombinaison, formant ainsi un équilibre entre ces deux phénomènes dépendant de la température. Ce phénomène est décrit par la loi de **Saha**, qui exprime l'équilibre entre les divers états d'ionisation successifs z et $z+1$ d'un même élément dans le plasma :

$$\frac{N_{z+1}}{N_z} * N_e = \frac{2(2\pi m_e k_B)^{3/2}}{h^3} \frac{Z_z(T)}{Z_{z+1}(T)} T^{3/2} e^{\left(\frac{-E_{IP}}{k_B T}\right)} \quad (\text{Equation I.19})$$

Avec N_e , N_z et N_{z+1} qui correspondent respectivement à la densité électronique, la densité de l'espèce ionisée z fois et la densité de la même espèce ionisée $z+1$ fois (exprimées en m^{-3}) ; m_e la masse d'un électron (exprimée en kg) ; h la constante de Planck (exprimée en $m^2 kg / s$) ; E_{IP} le potentiel d'ionisation de l'élément considéré (exprimé en J) ; $Z_z(T)$ et $Z_{z+1}(T)$ qui sont

respectivement les fonctions de partitions de l'espèce ionisée z fois et de l'espèce ionisée z+1 fois pour la température T.

I.1.e.2. Détermination des paramètres du plasma

Détermination de la température avec le diagramme de Boltzmann

A l'aide de ces lois de physique statistique il est possible de déterminer des équations liant l'intensité d'émission des atomes neutres et ioniques présents dans le plasma à la température électronique du plasma (T_e) et au nombre d'atomes de l'espèce concernée dans le milieu ($N_{z,X}$).

Dans le cas d'une auto-absorption négligeable, l'intensité d'émission de l'espèce X produite par la transition d'un électron de valence d'un niveau excité i à un niveau de plus basse énergie j est issue de la loi de Boltzmann et est décrite par l'équation :

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{ij}} N_{z,X} \frac{g_i A_{ij}}{Z_z(T_e)} e^{\left(\frac{-E_i}{k_B T_e}\right)} \quad (\text{Equation I.20})$$

Avec la même notation que les équations I.18 et I.19 ; c la vitesse de la lumière dans le vide (exprimée en m/s) ; λ_{ij} la longueur d'onde de la transition radiative concernée (exprimée en m) ; $N_{z,X}$ le nombre d'atomes ionisés z fois émetteurs de l'espèce X considérée (sans dimension) ; E_i l'énergie du niveau supérieur de la transition i (exprimée en J) et enfin A_{ij} appelé le coefficient d'Einstein d'émission spontanée qui caractérise la probabilité de transition du niveau i vers le niveau j (exprimé en s^{-1}) , et T_e la température électronique du plasma (exprimée en K). L'intensité lumineuse d'émission est exprimée en $W \cdot sr^{-1}$.

D'après l'équation I.20, nous voyons que l'émission de l'espèce X (I_{ij}) dépend linéairement de la quantité de cette espèce ($N_{z,X}$), permettant ainsi la quantification grâce à la mesure des intensités. On peut constater également que l'émission dépend de la température du milieu.

A partir de cette équation et pour une auto-absorption négligeable, on obtient l'équation suivante :

$$\ln \left(\frac{I_{ij} \lambda_{ij}}{g_i A_{ij}} \right) = -\frac{1}{k_B T_e} E_i + \ln \left(\frac{hc N_{z,X}}{Z_z(T_e)} \right) \quad (\text{Equation I.21})$$

Avec les mêmes notations que dans l'équation I.20.

La méthode la plus fréquemment utilisée pour déterminer T_e est appelée le diagramme de Boltzmann et est détaillée par Zalach [63] et par Wiese [64] notamment.

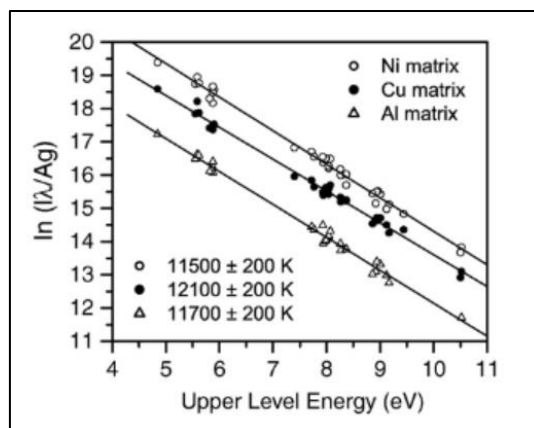


Figure 6 : Diagrammes de Boltzmann réalisés avec des raies du fer sous la forme ionique (Fe II) d'un plasma produit par ablation laser de nickel (Ni), de cuivre (Cu) et d'aluminium (Al) [65].

Comme on peut le voir Figure 6, cette méthode consiste à sélectionner un grand nombre de raies atomiques ou ioniques d'un même élément chimique disposant de niveaux excités bien différents. Ainsi en traçant le terme de gauche surligné en rouge dans l'équation I.21 en fonction de E_i on obtient une tendance linéaire dont la pente a permet de déterminer la température :

$$a = -\frac{1}{k_B T} \quad (\text{Equation I.22})$$

Afin d'obtenir la meilleure précision il faut sélectionner un grand nombre de raies disposant d'énergies des niveaux excités E_i couvrant la plus grande gamme [58].

Même si d'autres méthodes de détermination de la température existent, comme la méthode à deux raie et les diagrammes de Boltzmann et de Saha-Boltzmann multi-élémentaires [58], la méthode précédemment détaillée sera celle utilisée dans cette étude.

Détermination de la densité électronique par élargissement Stark

La densité électronique du plasma peut être estimée par deux méthodes. La première est la méthode de Saha-Boltzmann qui permet d'évaluer la température et la densité. Cependant, la détermination de la densité électronique par cette méthode dépend très fortement de la température [66] et l'incertitude sur la détermination de cette dernière influe sur celle de la densité électronique.

La deuxième méthode, plus simple d'utilisation et plus souvent utilisée, est celle de l'élargissement Stark qui présente l'avantage de ne pas dépendre de la température (ou de façon négligeable). Dans cette étude nous utiliserons uniquement la deuxième méthode et c'est donc cette dernière qui sera détaillée dans cette partie.

En connaissant le paramètre d'élargissement Stark (W) d'une raie pour une densité électronique donnée, il est possible de déterminer la densité électronique du plasma en déterminant l'élargissement Stark de la raie ($\Delta\lambda_{Stark}$, Cf. partie I.1.d).

Ce paramètre d'élargissement W pour un élément et une transition donnés, peut soit être trouvé dans la littérature [56], [57], [67], [68] soit déterminé expérimentalement. Pour ce faire, il faut mesurer l'élargissement de la raie en question et mesurer la densité électronique à l'aide d'une autre raie, par la méthode de Saha-Boltzmann, ou par une autre méthode (diffusion Thomson par exemple).

Connaissant W , il est possible de déterminer la densité électronique du plasma grâce à l'équation suivante [58], [67], [69] :

$$N_e = N_e^{Ref} * \left(\frac{\Delta\lambda_{Stark}}{W}\right) \quad (\text{Equation I.23})$$

Avec N_e et N_e^{Ref} sont respectivement la densité électronique du plasma et la densité électronique de référence (exprimées en cm^{-3}) ; W le paramètre d'élargissement par collision électronique mesurée pour une densité électronique de référence N_e^{Ref} (exprimé en pm ou en nm) ; $\Delta\lambda_{Stark}$ la largeur totale de la raie à mi-hauteur produit par effet Stark (exprimée en pm ou en nm).

Ainsi l'incertitude sur la densité électronique déterminée dépendra de l'erreur sur la détermination de l'élargissement Stark et de la précision du paramètre d'élargissement électronique (W).

I.2. Analyse isotopique par LIBS

L'influence des différents paramètres expérimentaux (durée d'impulsion laser, longueur d'onde, composition du milieu ambiant...) sur la formation du plasma produit par ablation laser a été présentée. Nous avons vu les différents phénomènes optiques apparaissant dans le plasma (émission continue, émission discrète, auto-absorption...) ainsi que les phénomènes d'élargissement des raies spectrales.

Nous avons également présenté le principe de fonctionnement de la LIBS et les méthodes de quantification les plus souvent utilisées pour l'analyse élémentaire et plus rarement pour l'analyse isotopique. Dans cette partie, nous allons nous focaliser sur l'analyse isotopique par le biais de cette technique et présenter les limitations physiques rencontrées.

I.2.a. Décalage isotopique des éléments chimiques

Chaque élément chimique dispose de niveaux d'énergie qui vont dépendre de la configuration électronique de l'élément.

Il est possible d'exprimer l'énergie des photons en fonction de la fréquence (ν), du nombre d'onde (σ) ou de la longueur d'onde (λ) grâce à l'équation suivante :

$$\Delta E = h\nu = h * \frac{c}{\lambda} = h * c * \sigma \quad (\text{Equation I.24})$$

Avec ΔE l'énergie du photon émis ou absorbé par un élément chimique (exprimée en J) ; h la constante de Planck (exprimée en $J*s$) ; ν la fréquence du photon (exprimée en Hz) ; c la vitesse de la lumière dans le vide (exprimée en m/s) ; λ la longueur d'onde du photon (exprimée en m) ; σ le nombre d'onde (exprimé en m^{-1}).

C'est cette émission ou absorption d'énergie discrète qui permet l'identification des éléments chimiques. Cependant, l'énergie des niveaux dépend de l'isotope. Ainsi les photons émis par une transition donnée peuvent avoir une très légère différence d'énergie pour deux isotopes d'un même élément chimique. Cette différence d'énergie ou de longueur d'onde est appelée le **décalage isotopique (DI)** [70].

Le décalage isotopique s'observe avec les atomes, ions et molécules. Cependant, dans cette partie nous allons aborder les décalages isotopiques d'atomes sous forme neutre et ionique, qui sont produits par effet de masse et par effet de volume.

I.2.a.1. L'effet de masse

Cet effet est prépondérant pour les éléments légers, tels que l'hydrogène. Ainsi entre 2 isotopes d'un même élément chimique la masse du noyau étant différente (M_1 et M_2), la constante de Rydberg le sera [71], ce qui induira une énergie de transition légèrement différente entre les deux isotopes d'après l'équation de Bohr [71], [72], Ainsi le déplacement isotopique $\Delta\sigma$ exprimé en nombre d'ondes (cm^{-1}), suivra la loi :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta m_r}{m_r} = \frac{m_e \Delta M}{M_1 M_2} \approx \frac{m_e \Delta M}{M^2} \text{ (Equation I.25) [71]}$$

Ainsi plus la différence de masse relative ($\frac{\Delta M}{M}$) sera importante plus le décalage isotopique le sera. Or comme la différence de masse entre isotopes est généralement de 1 à 3 unités de masse atomique, plus l'élément est léger plus le décalage isotopique est important.

De plus, les transitions pour lesquelles le décalage isotopique sera le plus important seront celles dont le niveau d'énergie bas dispose du nombre quantique principal n le plus faible d'après l'équation de Bohr [71].

Il faut noter que l'effet de masse que l'on vient de décrire est l'effet dit « normal ». Il existe cependant un autre effet de masse qui intervient pour l'ensemble des éléments excepté l'hydrogène, appelé effet de masse « spécifique ». Il dépend de façon complexe des mouvements des électrons, que nous ne détaillerons pas. Ce qu'il faut retenir de cet effet de masse « spécifique », c'est qu'il produit un décalage isotopique additionnel généralement du même ordre de grandeur que l'effet de masse « normal », mais pouvant être de signe opposé [71]. A titre d'exemple, la raie résonante de B I $2s^2 2p^2 P - 3s^2 S$ à 249.68 nm, qui devrait posséder un décalage isotopique non négligeable par effet de masse « normal », n'en possède pas du fait d'un effet de masse « spécifique » induisant un décalage isotopique inverse [73].

Ainsi on voit que les décalages isotopiques produits par l'effet de masse « normal » vont diminuer en $1/M^2$, ce qui s'observe sur la Figure 7. Cependant, on observe que pour un nombre de neutrons supérieur à 50, les décalages isotopiques augmentent à nouveau. Cela est dû à la deuxième cause produisant le décalage isotopique qui est **l'effet de volume**.

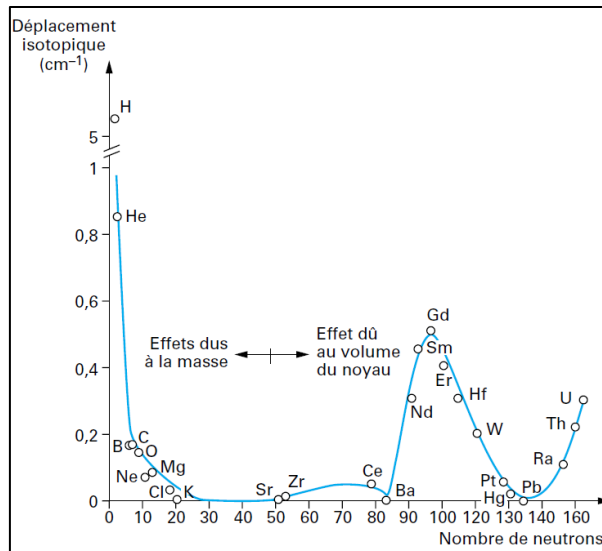


Figure 7 : Décalages isotopiques les plus importants pour chacun des éléments, exprimés en nombre d'onde (σ), en fonction du nombre de neutrons [71].

I.2.a.2. L'effet de volume

L'effet de volume intervient de façon prépondérante dans le cas des éléments lourds, tels que l'uranium. Cet effet est produit par la variation du volume du noyau et de la répartition des charges (« défaut de symétrie sphérique » [74]) dans ce dernier [71]. De fait, les niveaux d'énergie seront légèrement différents entre isotopes, produisant ainsi un décalage isotopique.

Les niveaux d'énergie qui seront les plus affectés par cet effet seront les niveaux les plus bas. Les transitions radiatives susceptibles d'avoir des décalages isotopiques significatifs, sont donc celles qui font intervenir des électrons s et dans un degré moindre les électrons $p_{1/2}$ [71].

I.2.b. Structure fine

Les différents niveaux d'énergie d'un atome sont caractérisés par les nombres quantiques n , l , m_l et m_s . Le nombre n est le nombre quantique principal. Le nombre l caractérise le moment cinétique orbital de l'électron. Le nombre m_l est le nombre quantique magnétique et le nombre m_s est le nombre quantique magnétique de spin de l'électron.

Ces quatre nombres quantiques caractérisent l'état du système, tandis que l'énergie des niveaux électroniques dépend uniquement du nombre quantique principal n [71]. Cela a pour conséquence que divers états quantiques existent et **disposent de la même énergie**, on parle de **niveaux dégénérés**. Ainsi les transitions radiatives impliquant ces niveaux dégénérés ou singulets vers un autre niveau plus bas en énergie vont aboutir à une **raie d'émission unique** de longueur d'onde λ .

Diverses interactions vont induire une levée de dégénérescence de certains niveaux [52], [71], [72], c'est-à-dire que ces derniers vont avoir des énergies légèrement différentes. Il y a deux cas limites importants qui peuvent être considérés :

- Le cas où les interactions entre électrons externes sont prépondérantes.

- Le cas où au contraire, les couplages entre les moments magnétiques orbitaux et les moments magnétiques de spin des électrons prédominent (couplage spin-orbite).

Dans le premier cas on parle de **couplage LS** et dans le deuxième cas on parle de **couplage jj** [71]. Il existe cependant d'autres couplages intermédiaires beaucoup plus difficiles à décrire et qui ne seront pas mentionnés. La prépondérance des types de couplages dépend de l'élément chimique considéré.

Du fait de ces couplages plusieurs niveaux d'états quantiques distincts vont disposer d'énergies légèrement différentes, on parle de multiplicité.

Ainsi dans le cas d'éléments chimiques disposant de deux électrons de valence comme les alcalino-terreux et le mercure, le couplage LS va produire des niveaux triplets (trois niveaux d'énergie différents). Dans le cas d'éléments avec un seul électron de valence comme les alcalins, le couplage LS va produire des niveaux doublets (deux niveaux d'énergie différents).

Quand ces niveaux doublets et triplets participent à une transition radiative, plusieurs raies d'émission vont être observables. Deux raies pour un niveau doublet et singulet impliqués, trois raies pour un niveau triplet et singulet impliqués.

Cette décomposition des niveaux produit donc ce que l'on appelle la **structure fine** d'une transition radiative.

La structure fine de la raie résonante de Li I à 670.7 nm est présentée Figure 8. On peut y observer la position du doublet des deux isotopes (^7Li et ^6Li) du lithium. D'après la publication de Sansonetti et al. (1995) [75], les deux raies D1 et D2 du doublet sont espacées de 15.1 pm pour les deux isotopes. Comme nous l'avons dit précédemment le décalage isotopique (DI) est de 15.8 pm. Le rapport d'intensité D1/D2, qui peut être calculé par la loi de Boltzmann et qui a été mesuré expérimentalement par Stukenbroeker et al. (1952) [76], est de 2 pour les deux isotopes comme représenté Figure 8.

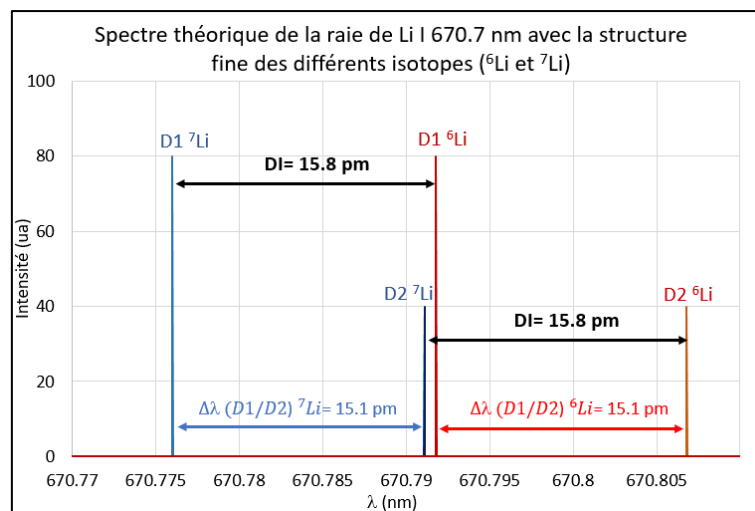


Figure 8 : Spectre théorique de la raie de Li I à 670.7 nm (pics de Dirac) avec la structure fine du lithium 6 et 7. L'intensité est arbitraire et tient compte d'une isotopie de 50/50 et de l'intensité relative des pics du doublet.

Ainsi on observe que la raie D2 du lithium 7 est très proche de la raie D1 du lithium 6 avec un écart de seulement 0.7 pm, malgré un décalage isotopique relativement important (15.8 pm).

A noter que du fait d'un couplage supplémentaire entre les électrons et le noyau, certains niveaux électroniques vont subir une décomposition additionnelle, ce qui aboutit à une

multitude de raies de longueurs d'onde très proches. C'est la **structure hyperfine** et que nous ne détaillerons pas du fait qu'elle n'est pas observable en LIBS.

La raie résonante de Li I à 670.7 nm présente également une structure hyperfine présentée dans la publication de L. Windholz et al. [77].

Remarque : C'est ce couplage entre le noyau et les électrons qui produit les décalages isotopiques par effets de masse ou/et de volume dont nous avons précédemment discuté. Cela s'explique par le fait que le spin nucléaire dépend de l'isotope.

I.2.c. Décalages isotopiques des éléments d'intérêt majeur dans le nucléaire

Ainsi intéressons-nous aux isotopes d'intérêt majeur dans le domaine du nucléaire, principalement les isotopes de l'hydrogène ($^1\text{H}/^2\text{H}$) ayant des applications dans la fusion, les isotopes du bore ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$) utilisés comme matériau neutrophage dans les centrales nucléaires, les isotopes du lithium ($^6\text{Li}/^7\text{Li}$) utilisés pour diverses applications pour la fusion et la fission nucléaire, les isotopes de l'uranium ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) et du plutonium ($^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$) utilisés pour la fission nucléaire.

Le décalage isotopique des isotopes de l'hydrogène ($Z=1$) sur les raies H_α et D_α que l'on peut aussi noter $\text{H I } 2s \ ^2\text{S} - 3p \ ^2\text{P}^\circ$ à 656.2 nm est de **DI = 178.7 pm** et est produit par effet de masse « normal » [78]. Comme on le voit Figure 7 il s'agit de l'élément atomique disposant du plus grand décalage isotopique. Dans le cas du lithium ($Z=3$), divers décalages isotopiques sont fournis dans la littérature notamment par Hugues [79] (Cf. Figure 9). Le décalage isotopique le plus important est obtenu pour la raie résonante Li I $2s \ ^2\text{S} - 2p \ ^2\text{P}^\circ$ à 670.7 nm avec **DI = 15.8 pm** [75], [79].

Dans le cas du bore ($Z=5$), la raie de B I $2s^2 \ 2p \ 2\text{P}^\circ - 2s \ 2p^2 \ ^2\text{D}$ à 208.9 nm a un décalage isotopique **DI = 2 pm** [73].

En revanche, dans le cas de l'uranium ($Z=92$) de très nombreuses raies existent, ce qui est plus généralement le cas de l'ensemble des actinides. Etant donné l'intérêt de cet élément de nombreuses études ont été effectuées et de nombreuses raies de l'uranium présentant un décalage isotopique significatif sont présentées dans les publications de Blaise et al. [80], [81], pour les raies neutres et ioniques respectivement. Les décalages isotopiques les plus importants sont, par ordre décroissant, pour la raie de U II à 424.43 nm de DI=24.8 pm, pour la raie de U I à 682.7 nm de DI=17.7 pm et pour la raie de U I à 425.2 nm de DI=17 pm.

Dans le cas du plutonium ($Z=94$), qui possède également de très nombreuses raies, des études ont été réalisées, dont celle de J. Blaise et al. [82] pour le plutonium sous forme neutre, afin de recenser les raies présentant des décalages isotopiques significatifs. On peut trouver la raie de Pu I à 594.52 nm qui présente un décalage isotopique de **DI = 12.6 pm**, mais qui présente également une structure fine et hyperfine.

On observe bien la diminution des décalages isotopiques avec l'augmentation de la masse, excepté pour l'uranium qui dispose d'un noyau lourd et dont le décalage isotopique est principalement produit par l'effet de volume.

Ainsi, les décalages isotopiques des éléments sont de l'ordre du **quelques picomètres à quelques dizaines de picomètres** généralement ($\text{DI} \in [1 ; 30]$ pm), excepté dans le cas de l'hydrogène.

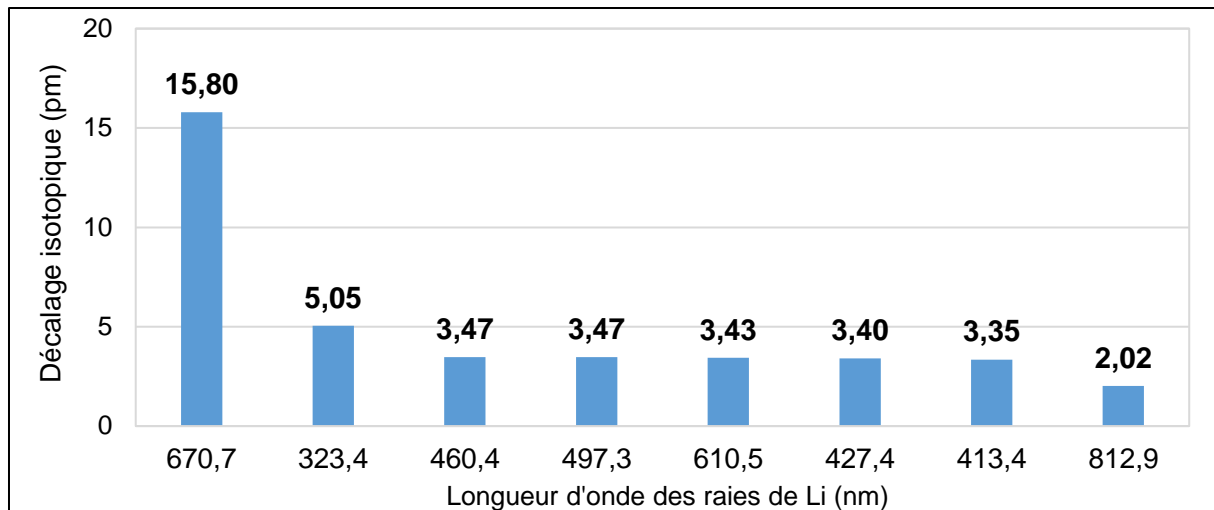


Figure 9 : Décalage isotopique du lithium sous forme atomique pour différentes raies [75], [79].

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'isotopie du lithium et de l'uranium.

I.2.d. Limitations de l'analyse isotopique par LIBS à pression atmosphérique

Pour résumer, l'analyse isotopique classique (en intensité lumineuse) en LIBS consiste à mesurer un spectre avec les raies atomiques neutres ou ioniques des différents isotopes discernables d'un l'élément chimique [10], [15]. Dans le cas d'un élément chimique de n isotopes différents, les intensités ou plus généralement les aires des raies des différents isotopes sont déterminées et l'abondance (Ab) de l'isotope 1 ($I_{SO 1}$) est calculée par l'équation :

$$Ab_{I_{SO 1}} (\% at.) = \frac{I_{SO 1}}{\sum_{i=1}^n I_{SO i}} * 100 \text{ (Equation I.26)}$$

Avec $Ab_{I_{SO 1}} (\% at.)$ la proportion atomique de l'isotope 1 par rapport à l'ensemble des n isotopes d'un élément chimique donné (exprimée en % at.) ; $I_{SO i}$ l'intensité lumineuse ou l'aire de la raie correspondant à l'isotope i (en unité arbitraire).

Afin d'obtenir une meilleure précision [42] et de s'affranchir d'éventuels phénomènes de fractionnement isotopique [10], la mesure d'étalons de même matrice que celle de l'échantillon est nécessaire.

De plus, avec l'analyse isotopique en intensité lumineuse il est nécessaire de pouvoir discerner les raies des différents isotopes de l'élément chimique d'intérêt. Or comme nous l'avons vu les décalages isotopiques (DI) caractéristiques des atomes et des ions sont de l'ordre de quelques picomètres à quelques dizaines de picomètres. Les raies ayant les décalages isotopiques les plus importants sont également susceptibles d'avoir des doublets, triplets ou multiplets (structure fine), avec des écarts spectraux du même ordre de grandeur que le décalage isotopique [83]. En ajoutant à cela les phénomènes d'élargissements spectraux (Stark, Doppler, instrumentaux...) les raies isotopiques ne sont donc souvent pas discernables en LIBS [83].

A titre d'exemple, la Figure 10 montre des spectres simulés de la raie de Li I à 670.7 nm avec la structure fine (raies D1 et D2 du doublet) et la raie de U II à 424.43 nm (dont la structure

fine est négligeable), avec les raies des différents isotopes ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ pour le lithium ($DI = 15.8 \text{ pm}$) et ${}^{235}\text{U}/{}^{238}\text{U}$ pour l'uranium ($DI = 24.8 \text{ pm}$) et une dispersion linéaire de 2.73 pm/px . Les spectres C et D prennent en compte l'élargissement instrumental et Doppler ($\Delta\lambda_{Doppler}$) pour une température du plasma de 8000 K .

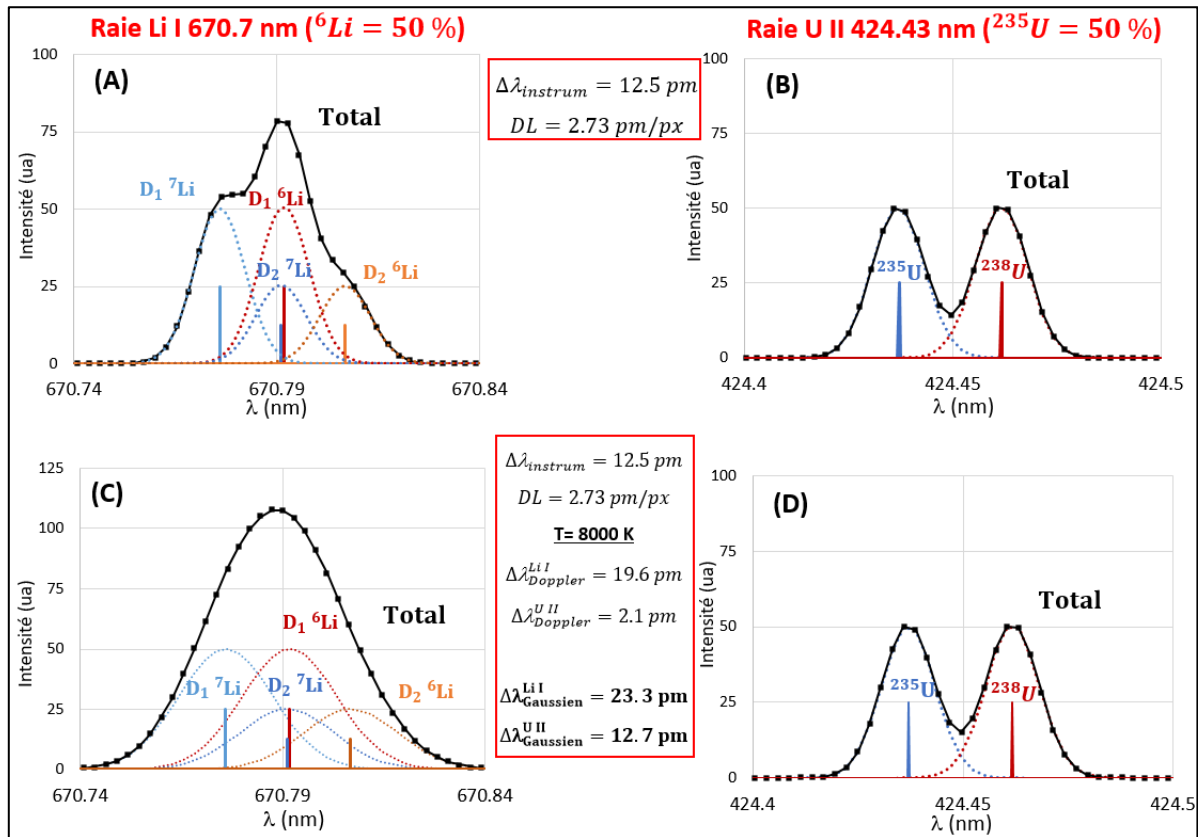


Figure 10 : Spectres simulés des raies de Li I à 670.7 nm (à gauche : A et C) et de U II à 424.43 nm (à droite : B et D) avec : En haut (A et B) un élargissement instrumental ($\Delta\lambda_{\text{instrum}} = 12.5 \text{ pm}$) et une dispersion linéaire ($DL = 2.73 \text{ pm/px}$) ; En bas (C et D) l'élargissement instrumental et Doppler ($\Delta\lambda_{\text{Doppler}}$) pour une température $T = 8000 \text{ K}$. Les abondances isotopiques sont de ${}^6\text{Li} = 50 \text{ at.}$ pour le lithium et ${}^{235}\text{U} = 50 \text{ at.}$ pour l'uranium.

D'après la Figure 10 (A), on observe qu'en ne prenant en compte qu'un élargissement instrumental de 12.5 pm , les différentes raies du lithium sont à peine discernables du fait de la présence de la structure fine. Tandis que les raies ioniques des isotopes de l'uranium sont discernables du fait de l'absence de structure fine et d'un décalage isotopique plus grand (Cf. Figure 10 (B)), cependant le spectre ne retourne pas à la ligne de base entre les deux raies.

De plus, on observe qu'en prenant en compte l'élargissement par effet Doppler, avec une température intermédiaire pour un plasma induit par ablation laser de 8000 K (Cf. Figure 10 (C)), que les différentes raies du lithium ne sont plus discernables. En revanche dans le cas de l'uranium (Figure 10 (D)), l'élargissement par effet Doppler s'avère négligeable ($\Delta\lambda_{\text{Doppler}}^{\text{U II}} = 2.1 \text{ pm}$) du fait de la masse importante de cet élément chimique (Cf. Equation I.8).

A noter qu'à ces phénomènes d'élargissement, il faut ajouter l'**élargissement Stark** qui est généralement l'**élargissement prépondérant**. Dans le cas d'un plasma de densité électronique (N_e) de $1 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, l'élargissement par effet Stark de la raie résonante de Li I 670.7 nm sera de $\Delta\lambda_{\text{Stark}} \approx 40 \text{ pm}$. Ainsi **il est impossible de discerner** les raies du lithium 6 et du lithium 7. Pour l'uranium le paramètre d'élargissement n'est pas disponible avec précision dans la littérature mais R. E. Russo et al. [21] l'ont estimé à $\Delta\lambda_{\text{Stark}} \approx 10 \text{ pm}$ pour une densité électronique de $N_e = 1 * 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, soit 4 fois plus faible que l'élargissement de

la raie du lithium, mais peut malgré tout empêcher de discerner les raies des différents isotopes si la densité électronique s'avère trop élevée [15], [84].

De récentes études ont montré que l'analyse de l'uranium et de l'hydrogène à pression atmosphérique est réalisable. Pour cela il faut sélectionner un délai plus important ($\approx 5 \mu\text{s}$), permettant d'obtenir des raies moins élargies du fait d'une densité électronique du plasma qui a diminué, comme représenté Figure 11.

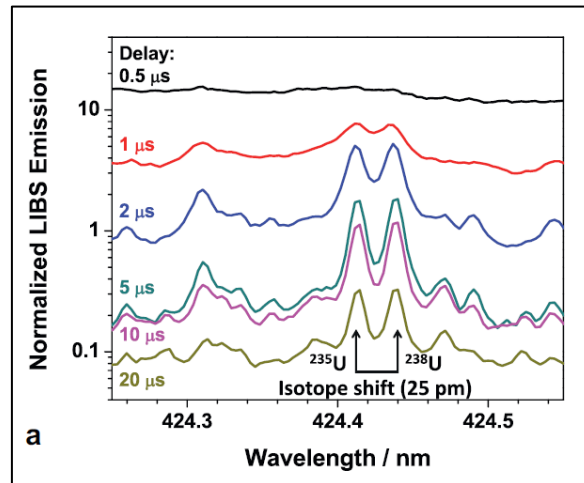


Figure 11 : Spectres LIBS avec un laser nanoseconde infrarouge (Nd :YAG, 1064 nm) d'un échantillon d'oxyde d'uranium (U_3O_8) pour différents délais de mesure et à pression atmosphérique, J. Song et al. [84].

La première étude de F. Doucet et al. [85] (2011), consiste à sélectionner un délai de $5 \mu\text{s}$ et en utilisant une méthode de chimométrie (plus précisément la régression PLS), l'abondance de ^{235}U est déterminée avec une incertitude relative de 3 % (pour 20 % at. de ^{235}U). La deuxième étude de J. Song et al. [84] (2018), consiste à sélectionner un délai de $5 \mu\text{s}$ et à effectuer l'analyse en intensité lumineuse classique. Les auteurs ont déterminé l'abondance en ^{235}U sur un échantillon avec une incertitude relative de 0.17 % (avec 50.10 % at. de ^{235}U) et un biais de -1.28 % at.. L'analyse isotopique de l'hydrogène à pression atmosphérique sur de l'eau liquide et solide a été réalisée par S. U. Choi et al. [86] (2018) notamment, en sélectionnant un délai de $3 \mu\text{s}$ et $5 \mu\text{s}$ respectivement. En utilisant une régression PLS sur la raie H I à 656.3 nm, les auteurs ont estimé une incertitude de quantification relative de 1 %.

I.2.e. Analyse isotopique par LIBS sous vide ou pression réduite

Dans la littérature, diverses stratégies ont été employées afin de limiter le phénomène d'élargissement Stark, dont la première chronologiquement est de réaliser l'analyse LIBS à **pression réduite** ou **sous vide poussé** [16], [17]. En effet, réaliser l'analyse avec une pression plus faible permet d'obtenir une densité électronique du plasma plus basse et donc un élargissement Stark moins important comme le montre la Figure 12. On peut ainsi discerner les raies des différents isotopes d'un élément chimique donné et effectuer l'analyse isotopique. Par cette méthode W. Pietsch et al. [17] (1998) ont effectué l'analyse de l'uranium avec une pression de 3 Pa, permettant ainsi de discerner les raies des différents isotopes de l'uranium (^{235}U et ^{238}U) pour la raie ionique U II 424.43 nm.

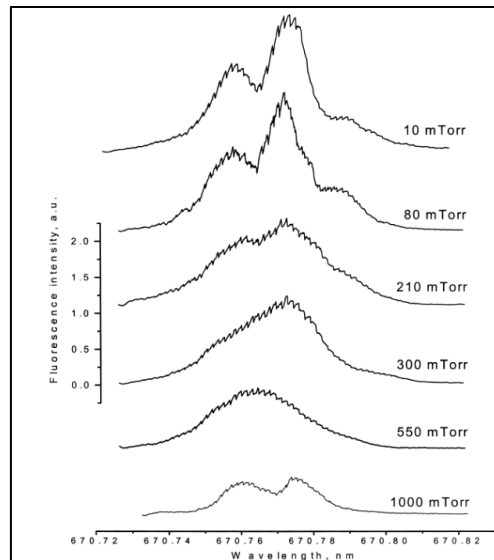


Figure 12 : Spectre de fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser (LA-LIF) de la raie résonante du Li I à 670.7 nm pour différentes pressions du gaz ambiant [19].

La Figure 12 montre les spectres de la raie résonante de Li I à 670.7 nm obtenus sous diverses pressions du gaz ambiant mesurés par B. W. Smith et al. [19] (1998). Il faut noter qu'il s'agit de la mesure de fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser (LA-LIF). Cependant, le phénomène de fluorescence est tout autant impacté par les différents phénomènes d'élargissement spectraux que l'émission spontanée. On observe bien la dépendance entre la pression du gaz ambiant et la densité électronique induisant un élargissement spectral pouvant être réhibitoire quand ce dernier est trop important. Par ailleurs, B. W. Smith et al. [19] ont ainsi réalisé l'analyse isotopique du lithium avec une fidélité de 4 % pour une abondance en ^6Li de 7.5 % at..

Par ailleurs, des analyses isotopiques de l'hydrogène ($^1\text{H}/^2\text{H}$) ont été réalisées, dont notamment l'analyse réalisée par L. Mercadier et al. [10] sur des tuiles en fibre de carbone avec un laser d'ablation nanoseconde émettant dans l'infra-rouge (à 1064 nm). Les auteurs ont réalisés les analyses sous argon avec une pression comprise entre $P \in [1 \cdot 10^2 ; 5 \cdot 10^2]$ Pa afin de pouvoir discerner les raies de l'hydrogène et du deutérium et ont retrouvé l'abondance de l'échantillon pour un délai de 800 ns (abondance en deutérium réelle de 25 % at.). Toutefois, il faut noter qu'ils ont mis en évidence un phénomène de ségrégation isotopique du fait de la grande différence de masse entre les deux isotopes et de l'expansion du plasma, se traduisant par un biais significatif dans la détermination de l'abondance en deutérium à court délai (biais de -10 % at. pour un délai de 400 ns). Ce phénomène de ségrégation est important pour les éléments chimiques de faible masse car la différence de masse relative entre deux isotopes est importante. Les auteurs concluent que ce phénomène peut être évité en effectuant les analyses à pression plus élevée (pression atmosphérique par exemple) et en effectuant l'analyse avec un délai plus long.

Ainsi l'analyse à pression réduite ou sous vide poussé peut permettre de contourner cette limitation physique et d'effectuer l'analyse isotopique en LIBS. Cependant cette condition expérimentale est généralement difficilement envisageable dans le cas d'analyse de terrain ou en ligne car trop contraignante. A noter que dans certains cas l'analyse sous pression réduite ou sous vide poussé est envisageable, comme dans le cadre de l'analyse isotopique sur mars ou de l'analyse isotopique dans le réacteur de fusion nucléaire (TOKAMAK).

I.3. Techniques spectroscopiques des plasmas d'ablation laser alternatives pour l'analyse isotopique des solides

Dans la littérature, d'autres approches ont été étudiées pour l'analyse isotopique des solides. Certaines techniques vont utiliser l'émission moléculaire d'espèces diatomiques se formant dans le plasma. D'autres techniques d'analyse couplent l'ablation laser à des techniques optiques pour mesurer l'absorption ou la fluorescence induite par laser dans le plasma. Pour notre part, nous proposons d'utiliser l'auto-absorption présente sur les raies d'émission d'espèces neutres et ioniques, dans le but de réaliser l'analyse isotopique à pression atmosphérique.

I.3.a. Analyse isotopique des solides par techniques optiques couplée à l'ablation laser

Dans cette partie nous allons voir le couplage de différentes techniques d'analyse optique couplées à l'ablation laser permettant de contourner la limitation physique de la LIBS liée à l'élargissement des raies dans le plasma. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la mesure de fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser (LA-LIF), à la mesure de l'absorption laser couplée à l'ablation laser (LAAS) et à la mesure d'absorption laser amplifiée en cavité résonante couplée à l'ablation laser (LA-CRDS).

I.3.a.1. Mesures de fluorescence induite par laser couplées à l'ablation laser

Il est possible de réaliser des mesures de fluorescence induite par laser au sein du plasma d'ablation laser (LA-LIF pour *Laser Ablation coupled with Laser Induced Fluorescence*). Diverses études ont été effectuées, par exemple par B. W. Smith et al. sur le lithium [19] et sur l'uranium [87].

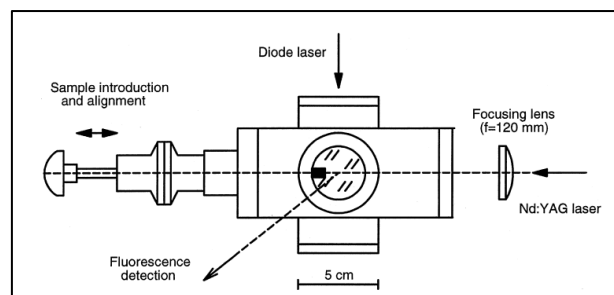


Figure 13 : Schéma d'un montage LA-LIF [87].

Le principe de cette technique consiste à ablater l'échantillon à l'aide d'un laser Nd :YAG (Figure 13). Une fois le plasma produit, une diode laser émet un rayonnement à une longueur d'onde modulable, induisant la fluorescence à cette même longueur d'onde. Enfin la mesure de la fluorescence est effectuée à la perpendiculaire de la direction des deux impulsions laser.

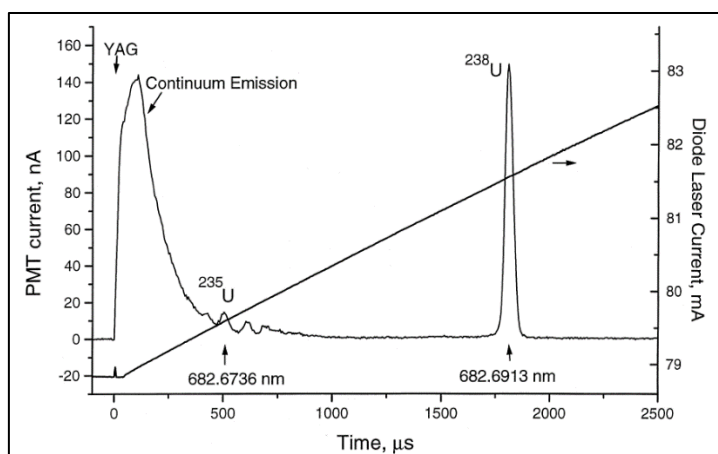


Figure 14 : Fluorescence induite par laser de ^{235}U et ^{238}U dans un plasma d'ablation laser [87]. Vitesse de balayage spectral de la diode laser de $0.016 \text{ pm}/\mu\text{s}$ et fluence inférieure à $1 \text{ J}/\text{cm}^2$.

Avec cette technique la sélectivité spectrale dépend de la densité électronique du plasma et de la largeur spectrale de la diode laser. Ainsi les auteurs arrivent à discerner les raies de ^{235}U et ^{238}U et également à observer la structure hyperfine de la raie atomique de ^{235}U à 682.7 nm ($\text{DI}=17.7 \text{ pm}$, Cf. Figure 14), grâce à l'analyse à pression réduite. Dans le cas de l'analyse isotopique du lithium, la largeur spectrale de la diode laser étant de 10 pm et la pression du gaz ambiant de 13 mbar , les auteurs arrivent à discerner les raies de ^6Li et ^7Li ainsi que la structure fine à 670.7 nm [19].

Cependant cette technique nécessite un laser accordable, ce qui complexifie le montage expérimental, ajoute des contraintes d'alignement du faisceau sonde dans le plasma et ne permet l'analyse que sur une faible gamme spectrale dépendant du laser accordable utilisé. Cela implique que le dispositif expérimental est spécifique à une transition donnée et rend la technique moins universelle. De plus, les auteurs effectuent la mesure avec une pression réduite (0.9 mbar et 13 mbar pour l'analyse de l'uranium et du lithium respectivement) afin d'obtenir une densité électronique plus faible et ainsi un élargissement Stark faible. L'analyse sous pression réduite permet d'obtenir un plasma plus grand et ainsi d'induire une fluorescence localisée dans une partie du plasma. Bien que ces conditions expérimentales permettent d'obtenir une très bonne résolution spectrale permettant l'analyse isotopique, elles sont difficilement compatibles avec l'analyse *in situ* ou en ligne.

I.3.a.2. Mesures d'absorption laser couplées à l'ablation laser

Une autre possibilité qui a fait l'objet de plusieurs études [18], [88], [89], consiste à effectuer la mesure de l'absorption laser au sein du plasma (LAAS pour *Laser Ablation- Absorption Spectroscopy*). Pour cela un système analogue à celui de la LA-LIF est utilisé. Un laser nanoseconde est utilisé pour l'ablation de l'échantillon avec une faible fluence ($< 1 \text{ J}/\text{cm}^2$) et l'émission d'une diode laser accordable est envoyée orthogonalement au laser d'ablation dans le plasma. Cependant, à la différence de la fluorescence la collecte du signal est effectuée dans la même direction que l'émission de la diode laser (Cf. Figure 15). En comparant l'intensité lumineuse initiale de la diode laser I_0^λ et l'intensité lumineuse de la diode laser transmise par le plasma I^λ à une longueur donnée, il est possible d'en déduire l'absorbance du plasma ($\text{Abs}^\lambda = -\text{Log}(\frac{I^\lambda}{I_0^\lambda})$). Enfin en faisant varier la longueur d'onde de la diode laser, on obtient le spectre d'absorption du plasma.

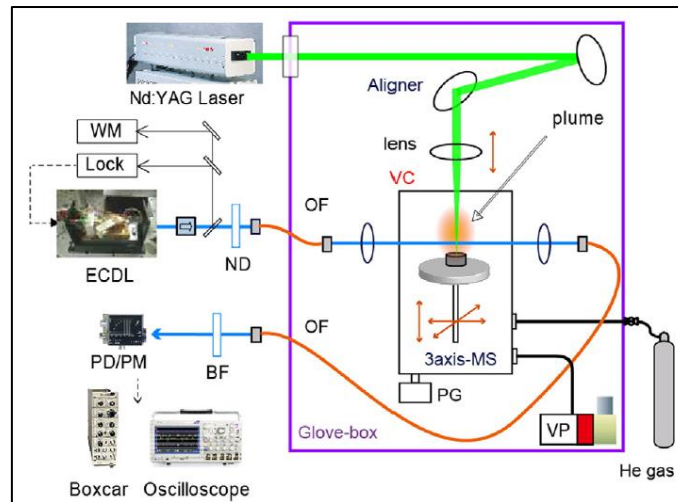


Figure 15 : Schéma d'un montage de spectroscopie d'absorption couplée à l'ablation laser (LAAS) .

Ainsi par le biais de cette technique Miyabe et al. [89] ont effectué l'analyse isotopique du plutonium ($Z=94$) sur la raie résonante Pu I à 648.89 nm notamment. Avec cette méthode les auteurs arrivent à discerner les raies ^{239}Pu et ^{240}Pu malgré un décalage isotopique faible ($\Delta\lambda=5.2\text{ pm}$), ainsi que la structure hyperfine de ^{239}Pu ($\Delta\lambda = 1.8\text{ pm}$) comme le montre la Figure 16.

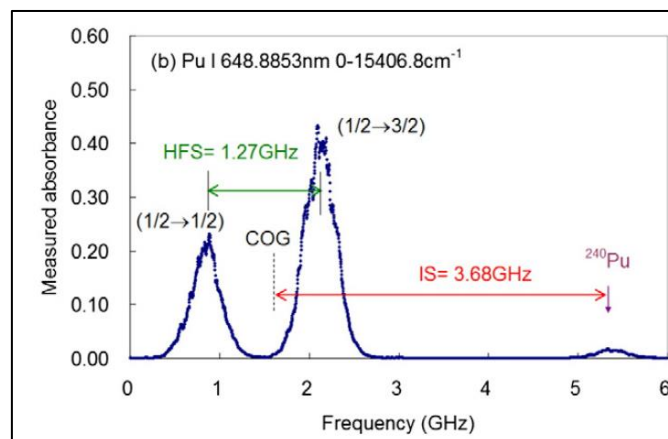


Figure 16 : Spectre d'absorption en fréquence de la raie résonante de Pu I à 648.89 nm, avec un délai de 10 μs , une largeur de porte de 1 μs , une fluence d'environ 0.5 J/cm^2 et une pression de 800 Pa [89].

Les auteurs arrivent à ce résultat grâce à plusieurs facteurs. Tout d'abord la mesure en absorption permet d'obtenir un signal important quand la température du plasma est faible, comme c'est le cas à long délai (10 μs pour la raie de Pu I à 648.89 nm avec une fluence de l'ordre de 0.5 J/cm^2). Or à long délai la densité électronique du plasma est moins importante qu'à court délai. A cela il faut ajouter le fait que l'analyse est effectuée sous pression réduite (800 Pa), permettant de diminuer davantage la densité électronique du plasma. De plus, les auteurs utilisent un interféromètre de Fabry-Pérot, permettant une très haute résolution spectrale ($\Delta\lambda_{\text{instrum}} \approx 0.03\text{ pm}$).

Grâce à cela, les élargissements Stark et instrumental sont négligeables devant l'élargissement Doppler, estimé à $\Delta\lambda_{\text{Doppler}} \approx 0.5\text{ pm}$ dépendant du délai et de la transition.

La spectroscopie d'absorption couplée à l'ablation laser permet donc d'effectuer l'analyse isotopique malgré des décalages isotopiques faibles et la présence de structures fines et

hyperfines. Cependant, tout comme pour l'analyse par fluorescence induite par laser, elle nécessite l'utilisation d'un laser accordable avec tous les inconvénients qui lui sont associés et que nous avons précédemment cités. Les analyses sont également effectuées sous vide poussé ou à pression réduite. Cependant, d'autres études ont été effectuées dont notamment celle de N. R. Taylor et al. [90] où les auteurs ont effectué l'analyse de la raie de ^{238}U à 861 nm à pression atmosphérique tout en obtenant une largeur de raie de l'ordre de 8 pm.

I.3.a.3. Mesures d'absorption laser amplifiée en cavité résonante couplée à l'ablation laser

Une autre technique consiste à mesurer l'absorption amplifiée par le biais d'une cavité résonante couplée à l'ablation laser (LA-CRDS pour *Laser Ablation coupled with Cavity Ring Down Spectroscopy*). Le montage est analogue à celui de la LAAS, mais en générant le plasma au centre d'une cavité optique comme montré Figure 17. Cela permet d'effectuer la mesure de l'absorption du plasma amplifiée grâce à la cavité résonante, qui augmente drastiquement la longueur du chemin optique dans le milieu absorbant en provoquant un grand nombre d'allers-retours de la lumière. Ainsi I. Labazan et al. [91] ont effectué des analyses sur des métaux alcalins (lithium, sodium et potassium) et sous vide poussé ($P \in [10^{-1}; 10^{-4}] \text{ Pa}$).

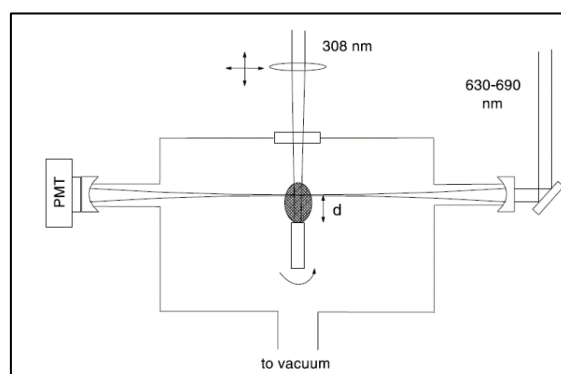


Figure 17 : Schéma d'un montage de mesure d'absorption amplifiée en cavité résonante couplée à l'ablation laser (LA-CRDS) [92].

Ainsi les avantages de la technique sont analogues à la spectroscopie d'absorption couplée à l'ablation laser (LAAS), cependant la LA-CRDS est susceptible de fournir une plus grande sensibilité et une meilleure limite de détection grâce à la forte augmentation de la longueur du chemin optique parcourue dans le milieu absorbant.

En plus de pouvoir obtenir des raies atomiques de faible largeur spectrale par le biais de cette technique, I. Labazan et al. [91], [92] ont mis en évidence la possibilité de détecter des molécules diatomiques comme le dimère de lithium (Li_2). Or comme nous l'avons précédemment mentionné (partie I.2.a), l'émission et l'absorption moléculaire sont également susceptibles de présenter un décalage isotopique, ce qui a permis à I. Labazan et al. [92] de retrouver l'isotopie de leur échantillon grâce à la simulation du spectre d'absorption des isotopomères⁷ du dimère de lithium (Li_2), bien que l'analyse isotopique ne soit pas leur objectif.

⁷ Des isotopomères sont des molécules de même composition élémentaire mais de composition isotopique différente

Conclusion sur l'analyse en absorption et fluorescence induite par laser couplée à l'ablation laser

Grâce à la mesure dans le plasma de la fluorescence, de l'absorption et de l'absorption amplifiée induites par un laser accordable, il est possible d'obtenir des spectres avec des raies de faible largeur spectrale. Il est ainsi possible de discerner les raies des différents isotopes d'un même élément chimique malgré un décalage isotopique faible, la présence de structures fine et hyperfine.

Ces trois techniques d'analyse sont généralement réalisées sous pression réduite voire sous vide poussé, permettant de diminuer la densité électronique et d'obtenir un plasma de plus gros volume. De plus, elles nécessitent toutes les trois l'utilisation d'un laser accordable, dont la géométrie orthogonale entre le laser d'ablation et le laser d'analyse peut permettre d'effectuer des mesures localisées dans le plasma dans le cas d'une taille du faisceau sonde plus faible que celle du plasma. Cependant, cette géométrie est susceptible de provoquer des problèmes de robustesse d'un point de vue analytique qui peuvent s'avérer très handicapant pour l'analyse de terrain.

Le fait de mesurer un signal provenant d'un phénomène de nature différente de l'émission optique spontanée comme la fluorescence et l'absorption, présente l'avantage d'effectuer l'analyse à long délai quand la température et la densité électroniques du plasma sont faibles, tout en obtenant un signal important. Cette capacité permet également d'analyser avec une bonne sensibilité des molécules diatomiques qui se forment avec le refroidissement du plasma. Or l'analyse de molécules diatomiques peut avoir un très grand intérêt pour l'analyse isotopique comme nous allons le voir dans la partie suivante.

I.3.b. Spectrométrie d'émission moléculaire couplée à l'ablation laser pour l'analyse isotopique

Dans cette partie nous allons nous intéresser à une méthode dérivée de la LIBS, qui utilise le même dispositif expérimental, permet l'analyse à pression atmosphérique et présente donc les mêmes avantages, c'est-à-dire de permettre l'analyse de solides sans préparation d'échantillon, à distance et rapidement.

Tandis que la LIBS consiste à détecter l'émission atomique neutre et ionique provenant du plasma induit par ablation laser, cette technique dénommée LAMIS (pour *Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry*) consiste à détecter l'émission moléculaire provenant du plasma. Elle a été proposée pour la première fois par H. Niki et al. [93] en 1998 sous vide et par C. Dutouquet et al. [94] en 2001, puis a été développée et brevetée par R. E. Russo et al. [21], [95] en 2011, sous atmosphère ambiante.

Comme nous l'avons mentionné dans la partie I.1.a.4, le plasma d'ablation laser se refroidit rapidement. Ainsi, quand le plasma est suffisamment refroidi, des espèces diatomiques se forment et émettent un rayonnement. Dans certains cas, le décalage isotopique des bandes moléculaires est important, ce qui permet l'analyse isotopique sous pression atmosphérique. C'est le principe de la méthode LAMIS.

I.3.b.1. Principe

Durant la transition d'un électron sur un niveau d'énergie excité vers un niveau de plus basse énergie, un photon sera émis avec une longueur d'onde caractéristique. L'émission moléculaire résultant du passage d'un niveau électronique à un autre est comprise dans la gamme de l'UV jusqu'au proche infrarouge, au même titre que l'émission atomique et ionique.

Cependant, les atomes constituant la molécule vont également avoir des **mouvements de vibration** le long de l'axe internucléaire et **des mouvements de rotation** autour des deux axes perpendiculaires à l'axe internucléaire [96]. Ces mouvements vont être caractérisés par des énergies de vibration et de rotation discrètes. Cela va se traduire sur le diagramme énergétique de la molécule par des sous niveaux de vibration et de rotation comme montré Figure 18 (A).

Ainsi l'analyse LAMIS utilise cette émission moléculaire, faisant intervenir les niveaux électroniques, les niveaux de vibration et de rotation. En tout premier lieu, il faut sélectionner une espèce moléculaire diatomique constituée de l'élément d'intérêt et d'un autre élément chimique présent en abondance dans l'échantillon et/ou dans le gaz ambiant. Cette deuxième condition est nécessaire afin de pouvoir avoir la formation de cette molécule en quantité significative dans le plasma. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les espèces moléculaires les plus souvent sélectionnées en LAMIS sont des oxydes (O) ou des nitrures (N). Il faut également qu'elles émettent un rayonnement suffisant.

Les espèces moléculaires apparaissent à long délai par rapport à l'émission des ions et des atomes neutres, quand le plasma est suffisamment refroidi pour qu'elles puissent se former et conserver leurs liaisons. Cependant, il faut également noter qu'à l'instar de l'émission atomique et ionique, l'émission moléculaire dépend très fortement de la température, comme présenté dans la publication de R. E. Russo et al. [21].

Il faut donc trouver un compromis entre la quantité de molécules formées et l'émission moléculaire. Les délais généralement sélectionnés en LAMIS sont d'environ 10 μ s et au-delà, dépendant bien sûr des conditions expérimentales et des caractéristiques de l'espèce concernée.

Ainsi l'émission moléculaire va dans certains cas avoir un décalage isotopique suffisant, permettant de discerner les bandes des isotopomères et ainsi d'effectuer l'analyse isotopique par la mesure de l'intensité lumineuse d'étalons et d'échantillons de même matrice.

Etant donné la complexité du spectre moléculaire et les potentiels recouvrements des bandes ro-vibrationnelles (Cf. Figure 18 (B)), l'analyse quantitative est effectuée à l'aide de méthodes chimiométriques telles que la régression PLS (Partial Least Squares) [45], [97], ou par l'utilisation d'algorithmes de modélisation des spectres prenant en compte les constantes spectroscopiques des bandes moléculaires [22].

I.3.b.2. Décalage isotopique

Pour comprendre le décalage isotopique typique des espèces moléculaires, il faut connaître les différents types de niveaux énergétiques moléculaires et leur influence sur l'émission optique. Les transitions entre différents niveaux électroniques vont souvent impliquer différents niveaux vibrationnels (avec ν le nombre quantique vibrationnel) et rotationnels (avec J le nombre quantique rotationnel).

Comme nous l'avons montré dans la partie I.2.a, les niveaux électroniques sont légèrement influencés par la différence de masse ou de volume entre les différents isotopes, aboutissant ainsi à un faible décalage isotopique pour les atomes neutres et les ions (de l'ordre de quelques picomètres à quelques dizaines de picomètres). Les niveaux vibrationnels et rotationnels sont bien plus susceptibles d'être influencés par la différence de masse entre isotopes.

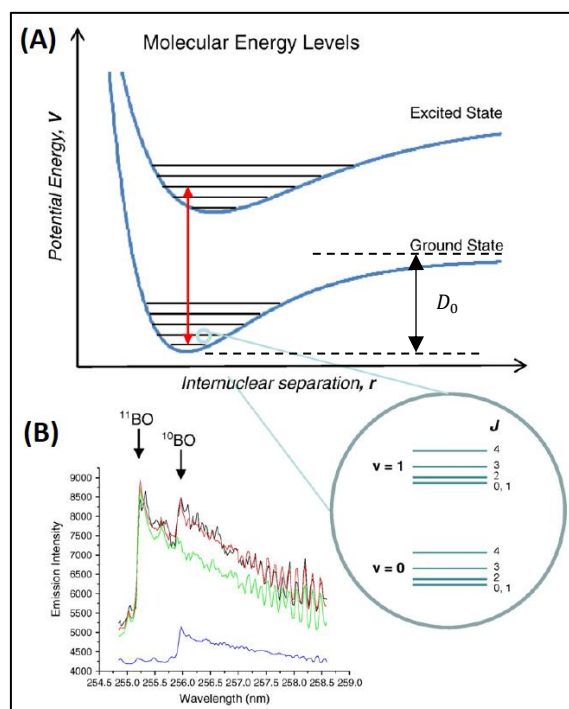


Figure 18 : (A) Diagramme énergétique moléculaire avec deux niveaux électroniques distincts (courbes bleues), les niveaux vibrationnels (traits noirs), rotationnels (traits bleus dans le zoom) et la représentation de l'énergie de dissociation (D_0) ; (B) spectre de l'oxyde de bore (BO) pour la transition $B^2 \Sigma^+ (\nu=0) - X^2 \Sigma^+ (\Delta\nu=2)$, avec la présence de différents isotopomères (^{11}BO et ^{10}BO).

Par conséquent les transitions moléculaires impliquant des changements de niveaux vibrationnels et rotationnels peuvent présenter des décalages isotopiques significativement plus importants que les transitions atomiques qui sont purement électroniques par nature.

Ainsi plus la variation du nombre quantique ν est importante plus le décalage isotopique entre les têtes de bandes des différents isotopomères le sera. La Figure 18 (B) montre le spectre d'émission moléculaire de l'oxyde de bore (BO) avec les têtes de bandes de ^{11}BO et ^{10}BO , indiquées par des flèches verticales, pour un changement de bande de vibration ν (0-2). Ceci est expliqué et présenté plus en détails dans le livre de Herzberg [98].

De plus, les structures rotationnelles peuvent également être utilisées pour l'analyse isotopique car produisant un décalage isotopique dépendant de la masse réduite et de la variation du niveau rotationnel J , comme présenté dans la publication de R. E. Russo et al. [21].

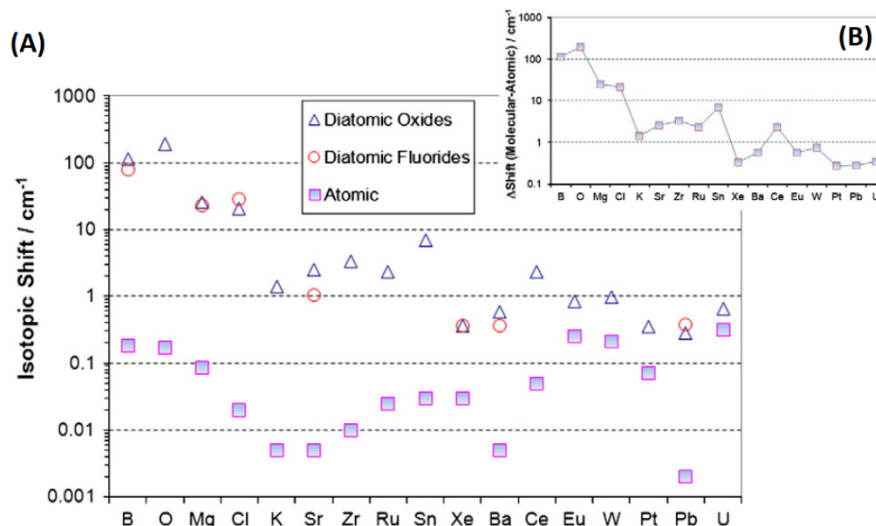


Figure 19 : (A) Comparaison des décalages isotopiques (exprimés en cm^{-1}) moléculaires et atomiques pour différents éléments chimiques. Triangles bleus : pour des oxydes ; Ronds rouges : pour des fluorures ; Carrés rouges à fond violet : espèces atomiques. (B) Différence des décalages isotopiques moléculaire et atomique pour différents éléments chimiques [21].

Dans le cas de certains éléments chimiques le décalage isotopique moléculaire est plus important que le décalage isotopique atomique, comme on peut le voir dans la Figure 19. Ce qui est particulièrement le cas des éléments de faible masse. Cela s'explique par le fait que les niveaux vibrationnels et rotationnels sont influencés par la **différence de masse entre isotopes** par rapport à la masse de la molécule par le biais de la masse réduite [21]. Ainsi quand la masse d'un élément chimique est importante, la différence de masse sera faible et le décalage isotopique moléculaire ne sera pas beaucoup plus important que le décalage isotopique atomique. Avec des exceptions dans le cas du baryum (Ba ; Z=56) et du plomb (Pb=82) entre autres, qui ont des masses intermédiaires.

A titre de comparaison le décalage isotopique de la raie ionique de U II à 424.43nm est de 24.8 pm, tandis que le décalage isotopique des bandes de l'oxyde d'uranium (UO) à 595 nm est de 35 pm. Dans le cas du bore, le décalage isotopique atomique avec la raie à 208.96 nm est de 2 pm et le décalage isotopique moléculaire de l'oxyde de bore (BO) avec les bandes à 256 nm est de 730 pm.

Tableau 1 : Différence de masse entre isotopes d'un même élément chimique par rapport à la masse de la molécule ($\Delta m/m$) pour différents isotopomères : L'oxyde d'uranium avec ^{238}UO et ^{235}UO ; l'oxyde de bore avec ^{11}BO et ^{10}BO ; l'oxyde de lithium avec ^7LiO et ^6LiO ; et le dimère de lithium avec $^7\text{Li}^7\text{Li}$ et $^6\text{Li}^6\text{Li}$ mais aussi avec $^7\text{Li}^6\text{Li}$ et $^6\text{Li}^7\text{Li}$.

Espèce moléculaire	$\frac{\Delta m}{m}$ (%)
UO	1.2
BO	3.7
LiO	4.3
Li ₂	14.3 (pour $^7\text{Li}_2$ et $^6\text{Li}_2$) 7.1 (pour $^7\text{Li}_2$ et $^7\text{Li}^6\text{Li}$)

Le Tableau 1 présente la différence de masse qui informe sur l'importance du décalage isotopique susceptible d'être obtenu pour une espèce moléculaire donnée. Ainsi plus elle est

importante, plus le décalage isotopique de l'espèce moléculaire sera grand. Pour l'oxyde d'uranium la différence de masse est de 1.2 %, tandis que pour l'oxyde de bore elle est de 3.7 %, ce qui explique en grande partie la différence de décalage isotopique. On observe Figure 19 que le décalage isotopique du lithium n'est pas fourni, alors que d'après le Tableau 1, la différence de masse pour l'oxyde de lithium (LiO) est de 4.3 et pour le dimère de lithium (Li₂) elle est de 14.3 % avec ⁷Li₂ et ⁶Li₂ et de 7.1 % avec ⁷Li₂ et ⁷Li⁶Li. Ceci semble donc indiquer que l'émission moléculaire d'espèces constituées de lithium permettrait d'obtenir des décalages isotopiques importants permettant ainsi d'effectuer son analyse isotopique. Ceci est d'ailleurs confirmé par la publication de J. G. Balz et al. [99], qui présente les spectres du dimère de lithium en fonction de la composition isotopique.

Durant cette thèse nous avons effectué une étude de faisabilité de l'analyse LAMIS du lithium présentée en annexe 1 (Cf. P. 151). Dans cette étude nous avons sélectionné huit molécules constituées de lithium et susceptibles d'avoir un décalage isotopique significatif. La conclusion de l'étude est que l'analyse LAMIS du lithium n'est pas réalisable dans des conditions standards pour les espèces moléculaires sélectionnées, du fait d'une énergie de dissociation (D_0 , Cf. Figure 18 (A)) trop faible. Les molécules ne peuvent donc pas se former en quantité suffisante dans le plasma pour être détectables. Cette observation expliquerait qu'aucune mention ne soit faite dans la littérature de l'analyse LAMIS du lithium.

I.3.b.3. Etat de l'art

L'analyse LAMIS a été développée en premier lieu sur le bore [21], qui s'avère être un des cas les plus favorables. L'optimisation de la technique par A. Sarkar et al. [100] sur cet élément a permis d'obtenir une fidélité sur le rapport ¹⁰B/¹¹B de 0.9 % (pour un intervalle de confiance de 95 %). Cependant, la technique a été développée sur d'autres éléments comme présenté dans la revue de A. Bol'shakov et al. [101], notamment l'hydrogène (H), le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O), le chlore (Cl), le strontium (Sr) et le zirconium (Zr).

Dans le cas du carbone, les molécules diatomiques les plus favorables à l'analyse LAMIS sont le dimère de carbone (C₂) et le nitrure de carbone (CN) qui présentent toutes les deux des énergies de dissociation (D_0) de 6.8 et 7.8 eV respectivement [102]. Par ailleurs, le nitrure de carbone (CN) permet de déterminer l'isotopie du carbone et de l'azote simultanément. En utilisant la régression PLS sur le spectre de bande de CN autour de 358.5 nm, R. Claus et al. [103] ont déterminé **l'abondance en ¹³C avec une incertitude relative de 24 %** (avec 52 % de ¹³C). Pour l'analyse isotopique du strontium (Sr), la molécule généralement utilisée est l'oxyde de strontium (SrO). En effectuant une régression PLS sur les bandes de SrO autour de 875 nm, A. A. Bol'shakov et al. [104] ont déterminé les abondances de ⁸⁶Sr, ⁸⁷Sr et ⁸⁸Sr avec des incertitudes absolues inférieures à 4 % at. pour les trois isotopes. Pour l'analyse isotopique du zirconium (Zr), la molécule utilisée est l'oxyde de zirconium (ZrO). Grâce à la modélisation du spectre H. Hou et al. ont analysé un échantillon de zirconium métallique en utilisant un laser femtoseconde et ont déterminé l'abondance isotopique des isotopes ⁹⁰Zr, ⁹¹Zr et ⁹²Zr avec des incertitudes absolues inférieures à 2 % at. pour les trois isotopes. Pour les analyses isotopiques de l'azote (N) et du chlore (Cl), des bandes moléculaires avec des décalages isotopiques significatifs sont présentées dans la revue de A. Bol'shakov et al. [101]. Cependant, les performances analytiques dans le cas de l'azote ne sont pas suffisantes pour détecter les variations isotopiques naturelles (¹⁵N/¹⁴N) et dans le cas du chlore aucun résultat analytique n'est indiqué.

Les performances analytiques ont été comparées pour les techniques LIBS et LAMIS pour l'analyse isotopique de l'hydrogène à pression atmosphérique par A. Sarkar et al. [97]. Les

auteurs ont pu mettre en évidence que l'analyse LAMIS permet d'obtenir des performances similaires à la technique LIBS, avec des justesses de 0.5-1.5 % at. et de 2-5 % at. respectivement. Il faut noter que malgré un décalage isotopique atomique de l'hydrogène important (179 pm à 656.2 nm), l'élargissement Stark de cette raie l'est tout autant et ajouté à une résolution instrumentale de 50 pm, aboutit à une largeur totale de la raie de 350 pm. Ce qui peut donc limiter les performances atteignables dans le cas de mesures réalisées avec un délai court. Les bandes rotationnelles de l'hydroxyde (OH) utilisées sont multiples (8 bandes sélectionnées [97]) et possèdent des décalages isotopiques importants (avec $DI \in [0.123 ; 4.157]$ nm).

Cette technique a également été utilisée pour l'analyse isotopique de l'uranium [22] et a même été comparée à l'analyse isotopique par LIBS. Cependant comme le montre la Figure 19 [21], le décalage isotopique moléculaire n'est pas beaucoup plus important que le décalage isotopique ionique. Les auteurs déterminent l'abondance en ^{235}U avec une incertitude relative estimée de 1.46 % [22] avec la méthode LAMIS en utilisant des bandes de l'oxyde d'uranium (UO). Alors que dans le même temps, les auteurs ont déterminé l'abondance en ^{235}U avec une incertitude relative estimée de 0.46 % [22] en LIBS à pression atmosphérique et qui s'avère moins complexe à traiter que la méthode LAMIS comme en témoigne la publication de J. Song et al. [84].

Conclusion

Ainsi l'analyse LAMIS s'avère efficace pour les éléments légers (H, B...), qui présentent des décalages isotopiques moléculaires significativement plus importants que les décalages isotopiques neutres et ioniques de ces mêmes éléments.

Le lithium étant un élément léger ($Z=3$), l'émission moléculaire pourrait permettre d'obtenir des décalages isotopiques bien plus élevés qu'avec l'émission atomique. Cependant, les molécules constituées de lithium ont une énergie de dissociation trop faible pour permettre leur formation en quantité suffisante pour être détectable.

I.3.c. Analyse LIBRIS : principe et faisabilité

Ainsi l'analyse isotopique du lithium en spectroscopie d'émission de plasma induit par ablation laser, à pression atmosphérique, **reste donc très difficilement réalisable**.

Cependant, une solution alternative existe, qui a régulièrement été utilisée en astrophysique pour la détermination de l'abondance isotopique du lithium, notamment par F. Spite et M. Spite [105] en 1982, puis par V. V. Smith et al. [24] en 1993 et que nous avons appliquée et développée pour la première fois à la spectrométrie d'émission optique de plasma produit par ablation laser au sein de notre laboratoire. Cette solution utilise le fait que la longueur d'onde du minimum d'absorption d'une raie non résolue se décale quand l'abondance isotopique varie [24], [105].

Ce phénomène a également été mis en évidence par D. A. Cremers et al. [15] sur une raie d'émission non résolue en LIBS et nous avons tiré profit du phénomène d'auto-absorption afin d'améliorer cette corrélation.

Ainsi cette nouvelle méthode est la spectrométrie d'auto-absorption induite par ablation laser pour l'analyse isotopique (LIBRIS pour *Laser Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry*). Elle utilise la corrélation entre position spectrale du creux d'absorption non

résolu et l'abondance isotopique, phénomène mis en évidence par A. Rastegari et al. [106] et dont l'application analytique a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2017 par notre laboratoire (numéro de soumission INPI 1000417614, déposé en août 2017). Par conséquent l'analyse isotopique est possible grâce à la détermination précise de la longueur d'onde du creux d'auto-absorption à pression atmosphérique.

Le principe de cette nouvelle méthode dérivée de la LIBS va ainsi être détaillé dans la partie qui suit.

I.3.c.1. Corrélation entre la longueur d'onde du creux d'absorption et l'abondance isotopique

Une raie renversée dispose d'un creux d'absorption de plus faible largeur spectrale que la raie d'émission, comme nous l'avons présenté dans la partie I.1.b. Cela vient du fait que l'auto-absorption provient majoritairement de la périphérie du plasma, qui a une température et une densité électronique plus faibles que le cœur du plasma, tandis que l'émission provient majoritairement du cœur du plasma (Cf. Figure 2). L'analyse LIBRIS tire donc profit de cette plus faible largeur spectrale afin d'améliorer la sélectivité isotopique.

Elle s'applique particulièrement à la raie résonante de Li I à 670.7 nm, qui pour une concentration élevée possède la particularité d'être, dans la quasi-totalité des cas, renversée et ce quel que soit le délai sélectionné.

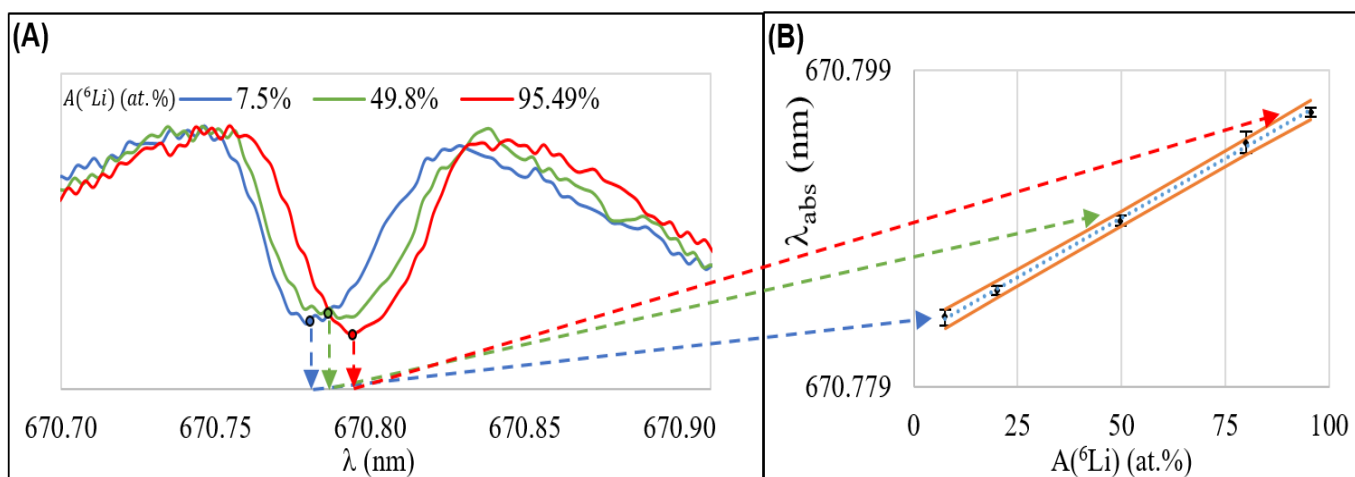


Figure 20 : Principe de la méthode LIBRIS : (A) spectre de la raie renversée de Li I à 670.7 nm pour trois abondances isotopiques de ${}^6\text{Li}$ (7.5, 49.8 et 95.49 % at.) ; (B) longueur d'onde du creux d'absorption (λ_{abs}) en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ ($A({}^6\text{Li})$).

La longueur d'onde du creux d'absorption est différente quand l'abondance de ${}^6\text{Li}$ varie [106], comme on peut le voir Figure 20 (A) qui montre la raie renversée pour trois abondances distinctes (7.5, 49.8 et 95.49 % at.). Ainsi, en déterminant précisément la longueur d'onde du creux d'absorption pour des abondances de ${}^6\text{Li}$ distinctes et connues, on obtient la droite d'étalonnage représentée Figure 20 (B), où la position spectrale du creux d'absorption est tracée en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$.

Quand l'abondance en ${}^6\text{Li}$ varie de 0 à 100 % at., on obtient une variation linéaire de la longueur d'onde du creux d'absorption de la forme :

$$\lambda_{abs} = a * A({}^6\text{Li}) + b \text{ (Equation I.27)}$$

Où $A({}^6\text{Li})(\text{at. \%})$ est l'abondance isotopique du lithium 6 en pourcentage atomique (exprimée en % at.) ; la pente de la droite a caractérise le décalage isotopique par unité d'abondance en ${}^6\text{Li}$ (exprimée en nm/%). La valeur théorique de cette pente est de $a_{Th} = \frac{DI(nm)}{100}$; où DI est le décalage isotopique de la raie. Il s'agit de la sensibilité de la méthode et il est important de noter que cette dernière ne peut être modifiée sans changer de raie. L'ordonnée à l'origine b caractérise la longueur d'onde du creux d'absorption du lithium 7 pur (exprimée en nm).

La variation linéaire s'explique par la présence de structures fines identiques sur les raies des deux isotopes du lithium, ainsi quand l'abondance varie l'aire des raies change dans les mêmes proportions et provoque ainsi la variation linéaire de la longueur d'onde du maximum de la raie non résolue. Il faut noter que dans le cas d'autres éléments chimiques comme l'uranium (dont le numéro atomique est pair ; Cf. partie I.2.b) les raies de ${}^{235}\text{U}$ possèdent une structure fine tandis que les raies de ${}^{238}\text{U}$ n'en possèdent pas dans le cas de raies résonantes (par exemple la raie de U I à 591.5 nm avec $DI = 9.4$ pm) [71]. On peut donc supposer que dans le cas de ces raies la variation entre la position spectrale de la raie non résolue et l'abondance isotopique ne soit pas linéaire.

De ce principe, il est clair que cette méthode permet l'analyse isotopique d'éléments dont seulement deux isotopes sont présents dans l'échantillon. Le lithium répond à cette condition car il ne possède que deux isotopes stables (le ${}^6\text{Li}$ et ${}^7\text{Li}$). Un autre cas de figure est celui où les autres isotopes sont présents en quantité négligeable, comme cela peut parfois être le cas de l'uranium lorsque seuls ${}^{238}\text{U}$ et ${}^{235}\text{U}$ sont présents en quantités significatives.

La raie du lithium la plus appropriée est la transition résonante de $\text{Li I } 2s\ 2S - 2p\ 2P^\circ$ à 670.7 nm qui présente le décalage isotopique le plus important ($DI = 15.8 \pm 0.3$ pm [75], [79], [107]), comme nous l'avons vu dans la partie I.2.c (Cf. Figure 9). Mais comme nous en avons également discuté, cette raie est en fait un doublet dont les raies D1 et D2 sont séparées de 15.1 pm pour les deux isotopes [75]. L'intensité de la raie D1 (raie vers le bleu) est deux fois plus intense que la raie D2 (raie vers le rouge) pour les deux isotopes [76], comme représenté dans la Figure 8.

La technique LIBRIS permet donc d'effectuer **l'analyse isotopique du lithium à pression atmosphérique** malgré le fait que les raies des différents isotopes d'un même élément chimique ne soient pas discernables. Par ailleurs, cette méthode utilise l'émission optique provenant du plasma, ce qui nécessite un dispositif LIBS classique et permet donc de conserver les avantages de la LIBS. A savoir sa capacité d'effectuer des analyses de solides sans préparation d'échantillon, rapidement et à distance. Il est donc envisageable d'utiliser cette méthode pour l'analyse de terrain ou en ligne.

I.3.c.2. Influence de la largeur spectrale sur la corrélation de la position spectrale et l'abondance isotopique

Le décalage isotopique s'observe aussi bien en émission qu'en absorption. Cependant, dans le cas de l'analyse LIBRIS avec le laser UV nanoseconde sous air ambiant, le creux d'absorption présente une largeur spectrale 6 fois plus faible que la raie d'émission. La Figure

21 montre la longueur d'onde de la raie d'émission et du creux d'absorption en fonction de l'abondance isotopique du ${}^6\text{Li}$ (les échantillons, les conditions de mesure et le traitement des données permettant d'obtenir ces étalonnages seront détaillés au chapitre II).

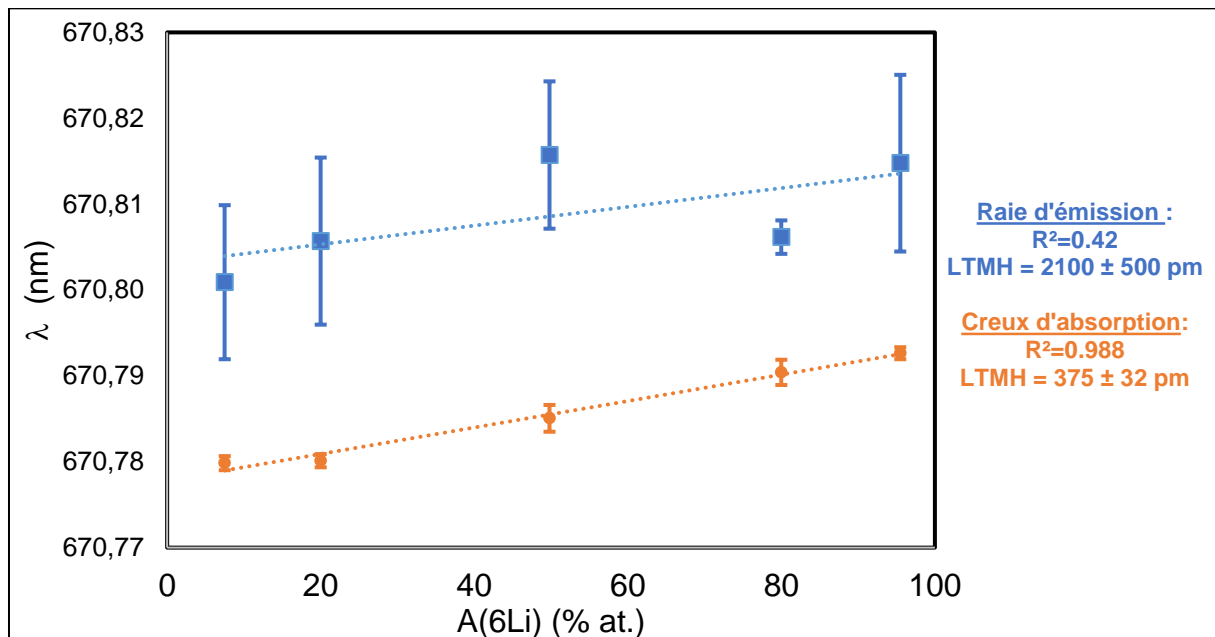


Figure 21 : Longueur d'onde de la raie d'émission (en bleu) et du creux d'absorption (en orange) en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ ($A({}^6\text{Li})$). Avec la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) de la raie correspondante ainsi que le coefficient de détermination (R^2) associé. Analyses réalisées avec un laser UV nanoseconde sous air ambiant, un délai de $1 \mu\text{s}$, une porte de 500 ns et une fluence déposée de 186 ± 11 J/cm 2 .

On voit que la longueur d'onde du creux d'absorption présente une meilleure corrélation avec l'abondance isotopique, comme le montre le coefficient de détermination $R^2=0.988$ contre $R^2=0.42$ avec la raie d'émission.

C'est la raison pour laquelle la longueur d'onde du creux d'absorption sera utilisée préférentiellement dans la suite. Au-delà, nous avons fait l'hypothèse que la largeur spectrale est un indicateur à minimiser afin d'obtenir les conditions expérimentales les plus favorables à l'analyse LIBRIS.

I.4. Conclusion

On a vu que la LIBS est une technique d'analyse élémentaire et dans certain cas isotopique, présentant des avantages particulièrement attrayants pour l'analyse *in situ* ou de terrain, voire en conditions extrêmes [9]. Elle permet d'effectuer l'analyse d'échantillons solides sans préparation, à distance, rapidement et à pression atmosphérique [13].

Du fait que la LIBS utilise l'émission d'atomes neutres et d'ions dont les décalages isotopiques typiques sont faibles, et qu'il existe un élargissement spectral des raies important induit par la forte densité électronique du plasma à pression atmosphérique, les raies des différents isotopes d'un même élément chimique ne sont plus discernables dans un grand nombre de cas. L'analyse isotopique de nombreux éléments à pression atmosphérique n'est donc pas démontrée pour certains éléments d'intérêt majeur dans le secteur du nucléaire comme le bore, le plutonium et le lithium notamment. Pour d'autres tels que l'hydrogène ou l'uranium, elle est envisageable en optimisant finement les conditions de mesure et le traitement des données.

Afin de contourner cette limitation physique nous avons vu que diverses solutions ont été étudiées. L'analyse LIBS sous pression réduite ou sous vide poussé [17], permet d'effectuer l'analyse isotopique grâce à un plasma de plus faible densité électronique et donc émettant des raies de plus faible largeur spectrale. Une autre solution trouvée plus récemment est d'effectuer l'analyse LIBS à **pression atmosphérique** et de **sélectionner un délai plus important** ($\approx 5 \mu\text{s}$ selon les conditions d'analyses), quand la densité électronique du plasma a suffisamment diminué, permettant de discerner les raies des différents isotopes d'un même élément chimique [84], [85]. D'autres solutions consistent à utiliser différentes techniques spectroscopiques couplées à l'ablation laser, telles que la mesure de fluorescence [19] ou d'absorption [89] induite par laser. Ces techniques permettent d'obtenir des spectres avec une très grande finesse spectrale et ainsi de discerner les raies des différents isotopes mais également la structure fine et hyperfine [89]. Cependant, comme nous l'avons vu ces solutions présentent des conditions expérimentales trop contraignantes pour être appliquées à l'analyse de terrain.

C'est la raison pour laquelle une autre solution développée et brevetée en 2011 s'intéresse plutôt à l'émission moléculaire. Cette méthode dérivée de la LIBS et appelée LAMIS (pour *Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry*) permet de conserver les avantages de la LIBS, et notamment **d'effectuer l'analyse à pression atmosphérique**. Elle tire même profit dans un grand nombre de cas de la présence du gaz ambiant, afin de pouvoir détecter des espèces diatomiques constituées de l'élément d'intérêt et d'un autre élément présent dans le gaz. Comme nous l'avons vu, cette émission permet d'obtenir un décalage isotopique moléculaire bien plus important dans le cas des éléments légers, dont les éléments les plus favorables sont l'hydrogène et le bore [97], [100]. En revanche pour les éléments lourds, nous avons vu que le décalage moléculaire est bien plus faible. Pour l'uranium, l'analyse isotopique avec la méthode LAMIS est possible mais n'atteint pas les mêmes performances qu'en LIBS [22]. Enfin, dans certaines conditions l'émission ou l'absorption moléculaire peuvent être mises à profit pour l'analyse isotopique du lithium [92], [99].

Cependant, comme nous avons pu le démontrer les molécules diatomiques constituées de lithium présentent une énergie de dissociation (D_0) trop faible pour pouvoir se former dans le plasma en quantité suffisante. Notre étude s'est donc focalisée par la suite sur une nouvelle technique développée au sein de notre laboratoire, l'analyse LIBRIS (pour *Laser Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry*). Cette méthode utilise deux phénomènes. Le premier est la corrélation entre la position spectrale et l'abondance en lithium 6, observée en astrophysique à de nombreuses reprises [24], [105] et en LIBS par D. A. Cremers et al. [15].

Le deuxième phénomène est le cas extrême de l'auto-absorption, le cas des raies dites renversées. En effet nous avons observé que la longueur d'onde du creux d'absorption de la raie renversée du lithium se décale quand l'abondance en lithium 6 varie, comme ont également pu l'observer A. Rastageri et al. [106]. Ainsi l'analyse LIBRIS consiste à déterminer précisément la longueur d'onde du creux d'absorption afin d'effectuer l'analyse isotopique à pression atmosphérique.

Ainsi l'analyse isotopique des éléments d'intérêt dans le secteur du nucléaire précédemment cités est réalisable à pression atmosphérique grâce aux méthodes LIBS ou LAMIS, excepté pour le lithium et le plutonium. C'est la raison pour laquelle cette thèse, s'est focalisée sur le développement de l'analyse isotopique du lithium par le biais de l'analyse LIBRIS. Le lithium présentant peu de raies d'émission permet une meilleure compréhension des phénomènes qui entrent en jeu dans cette nouvelle méthode.

Le deuxième chapitre va présenter le comportement de la raie renversée du lithium neutre à 670.7 nm en fonction de diverses conditions expérimentales, jugées d'influence majeure.

Chapitre II : Analyse LIBRIS du lithium : Aspects physiques et instrumentaux

Dans ce chapitre nous allons présenter l'évolution temporelle de la raie résonante du lithium à 670.7 nm en faisant varier trois paramètres expérimentaux qui ont une influence majeure sur le plasma formé et sa cinétique : la durée d'impulsion du laser d'ablation (nanoseconde et femtoseconde), la longueur d'onde du laser en régime nanoseconde (266 et 1064 nm) et la composition du milieu ambiant (sous air et sous argon).

Les plasmas produits par ablation nanoseconde et femtoseconde ont des caractéristiques et des cinétiques bien distinctes du fait de mécanismes de création de nature différente. Les plasmas produits en régime nanoseconde sont généralement plus chauds et plus lumineux que ceux produits en régime femtoseconde, du fait de l'absorption d'une partie importante de l'impulsion laser par le plasma. Le régime femtoseconde permet une meilleure efficacité d'ablation et d'après la revue de de E. L. Gurevich et al. [30], permettrait une meilleure fidélité d'analyse élémentaire que les auteurs expliquent par des effets thermiques moins importants qu'en régime nanoseconde. Par ailleurs, la longueur d'onde du laser en régime nanoseconde permet de jouer sur la « proportion » des photons absorbés par le panache d'ablation. Ainsi nous avons sélectionné un laser IR et un laser UV, car le laser IR permet généralement d'obtenir un plasma plus chaud et avec une densité électronique au cœur du plasma plus faible qu'avec un laser UV. Enfin, la composition du milieu ambiant a une influence majeure sur l'uniformité du plasma et par conséquent sur le phénomène d'auto-absorption. Nous avons décidé d'étudier l'ablation laser sous air et sous argon car dans le premier cas le plasma est bien moins uniforme que dans le second. L'influence de ces différents paramètres sur les caractéristiques du plasma produit est bien connue, cependant son influence sur les raies renversées, cas extrême de l'auto-absorption, l'est bien moins et c'est ce point que nous allons étudier dans ce chapitre.

Il faut noter que dans les deux prochains chapitres l'abondance en lithium 6 utilisée est en pourcentage atomique (noté % at.).

II.1. Echantillons et méthode de préparation

II.1.a. Fabrication des échantillons

Divers échantillons ont été fabriqués avec des compositions isotopiques et élémentaires distinctes dépendant des analyses à effectuer. Pour cela on a réalisé des pastilles à partir de mélanges de poudres de référence d'isotope connue.

Pour les optimisations paramétriques avec les lasers nanoseconde et le laser femtoseconde (partie II.3.b et II.4.b), et pour l'évaluation des performances analytiques de la méthode LIBRIS dans diverses conditions (parties III.1, III.2 et III.3), les échantillons utilisés sont des pastilles de carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec une concentration en lithium de 17% environ, dopées avec du fer (Fe). De plus, elles ont des abondances isotopiques en lithium 6 distinctes et connues.

Une partie de l'évaluation des performances analytiques va porter sur l'étude des effets de matrice (partie III.1.c). Pour cela des pastilles d'hydroxyde de lithium anhydre ($LiOH$) ont

été fabriquées avec une concentration en lithium de 27.5 %m et une abondance isotopique en lithium 6 connue.

Composition et isotopie des pastilles de carbonate de lithium (Li_2CO_3) :

Afin de fabriquer les pastilles de carbonate de lithium avec différentes abondances isotopiques connues, des mélanges en quantité contrôlée de deux poudres de carbonate de lithium d'abondances isotopiques distinctes (une poudre avec 7.5 % at. de 6Li : abondance naturelle et l'autre avec 95.49 % at. de 6Li) ont été effectués.

Les poudres de carbonate de lithium utilisées proviennent du fournisseur Sigma Aldrich (N° CAS : 554-13-2 pour la poudre avec abondance naturelle et N° CAS : 25890-20-4 pour la poudre enrichie en 6Li). L'isotopie de ces poudres a été caractérisée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif avec secteur magnétique couplé à un multi-collecteur comme montré Tableau 2 (la caractérisation est présentée partie II.1.b).

Tableau 2 : Abondances en 6Li des poudres de carbonate de lithium (Li_2CO_3) déterminée par ICP-MS MC.

Poudre avec abondance :	naturelle	enrichie
6Li (%)	7.5 ± 0.1 at. %	95.49 ± 0.03 at. %

Enfin, ces pastilles ont été dopées avec du fer (oxyde de fer sous forme Fe_2O_3 , N° CAS : 1309-37-1, fournisseur Sigma Aldrich) en concentration connue durant l'étape de préparation des mélanges de poudres de carbonate de lithium. Ce dopage a pour but de déterminer la température électronique du plasma (Cf. partie II.3.c).

La concentration finale obtenue est pour le fer de 0.99 ± 0.05 %m sur l'ensemble des pastilles réalisées.

Ainsi, les analyses sont réalisées sur des pastilles de carbonates de lithium avec une abondance en 6Li de : 7.5 % at. ; 20 % at. ; 49.8 % at. ; 80 % at. et 95.49 % at. (avec des incertitudes relatives inférieures à 2 % sur chacune des pastilles).

Une autre pastille de carbonate de lithium a été fabriquée avec une abondance en 6Li de 48.8 ± 0.7 % at., cette pastille sera utilisée comme échantillon « inconnu » afin d'évaluer la justesse de l'analyse (partie III.1.c).

Composition et isotopie de la pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH) :

Comme nous l'avons précédemment dit, une pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH, N° CAS : 1310-65-2) a été fabriquée pour l'étude des effets de matrice. Pour cela nous avons utilisé deux poudres d'isotopie distincte dont l'abondance en 6Li a préalablement été déterminée par spectrométrie de masse (Cf. Tableau 3).

Tableau 3 : Abondance en 6Li des deux poudres d'hydroxydes de lithium (LiOH).

Poudre avec abondance :	naturelle	enrichie
6Li (% at.)	7.51 ± 0.02 % at.	99.9898 ± 0.0005 % at.

La pastille analysée possède une abondance de 6Li = 55.7 ± 0.3 % at.. Il s'agit d'un mélange quasiment équi-massique entre les 2 poudres.

Les mélanges de poudres sont ensuite pressés (P=690 bar) durant 10 min pour former des pastilles.

II.1.b. Validation de la méthode de préparation par des mesures en ICP-MS MC

Les poudres de carbonates de lithium (Li_2CO_3) n'étant pas certifiées en isotopie, il a été nécessaire de les caractériser à l'aide d'une technique de référence, la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif avec secteur magnétique couplé à un multi-collecteur (ICP-MS MC). Afin de déterminer l'abondance en lithium 6 le plus précisément possible, nous avons utilisé la méthode dite Bracketing [108], [109]. Cette méthode consiste à analyser un échantillon certifié en isotopie (IRMM-016) entre chaque échantillon permettant ainsi de corriger diverses sources d'erreur telles que le biais de masse inhérent à la technique.

Les résultats sont rassemblés Figure 22 et ont permis également de confirmer l'homogénéité des pastilles en analysant diverses zones de l'une d'entre elles (« Pastille 50 % »).

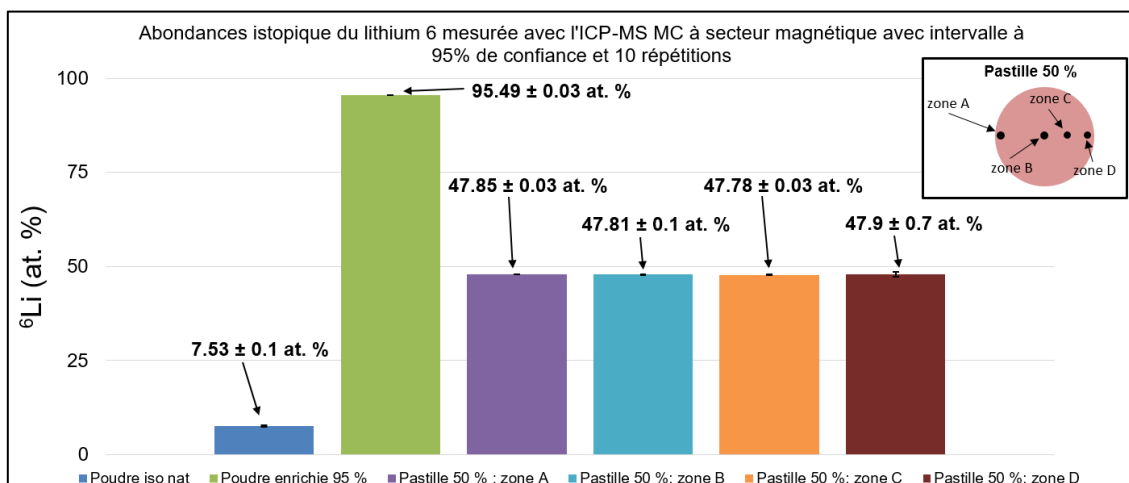


Figure 22 : Abondance en ${}^6\text{Li}$ déterminée par ICP-MS MC en mode Bracketing, des deux poudres de carbonate de lithium (Li_2CO_3) et de prélèvements issus de différentes zones d'une pastille à 50 % at. de ${}^6\text{Li}$ (le schéma encadré de la pastille montre les différentes zones analysées).

II.2. Traitement des spectres

Afin de déterminer précisément la longueur d'onde centrale du creux d'absorption, le spectre est ajusté à l'aide de 2 fonctions Lorentziennes et d'une composante continue (fond spectral). Une des Lorentziennes est positive avec une largeur spectrale importante (pic d'émission) et l'autre négative avec une largeur spectrale plus faible (creux d'absorption).

Le profil spectral de la raie suit en toute rigueur une fonction de Voigt (Cf. partie I.1.d) du fait des élargissements Gaussiens (Doppler, instrumental) et Lorentziens (élargissement Stark principalement). Pour la raie d'émission de Li I à 670.7 nm, la largeur totale à mi-hauteur est de plusieurs centaines de picomètres allant jusqu'à plusieurs nanomètres, tandis que l'élargissement gaussien total est de l'ordre de 24 pm pour une température de 9000 K. Le

profil spectral peut donc être approximé en profil de Lorentz dans les diverses conditions expérimentales que nous allons étudier, ce qui justifie l'utilisation des deux fonctions de Lorentz dans la courbe d'ajustement appliquée.

La courbe d'ajustement réalisée avec le logiciel Octave en utilisant la fonction « peakfit », sur un spectre LIBS d'une pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec une abondance isotopique naturelle en lithium (7.5 % at. de ^6Li) est présentée Figure 23 (A). La Figure 23 (B) montre les résidus obtenus pour chaque point avec la courbe d'ajustement réalisée. Tracer les résidus pour chaque longueur d'onde de mesure permet d'évaluer la qualité de la courbe d'ajustement appliquée, en plus du coefficient de détermination (R^2) et de l'erreur fournie par le logiciel.

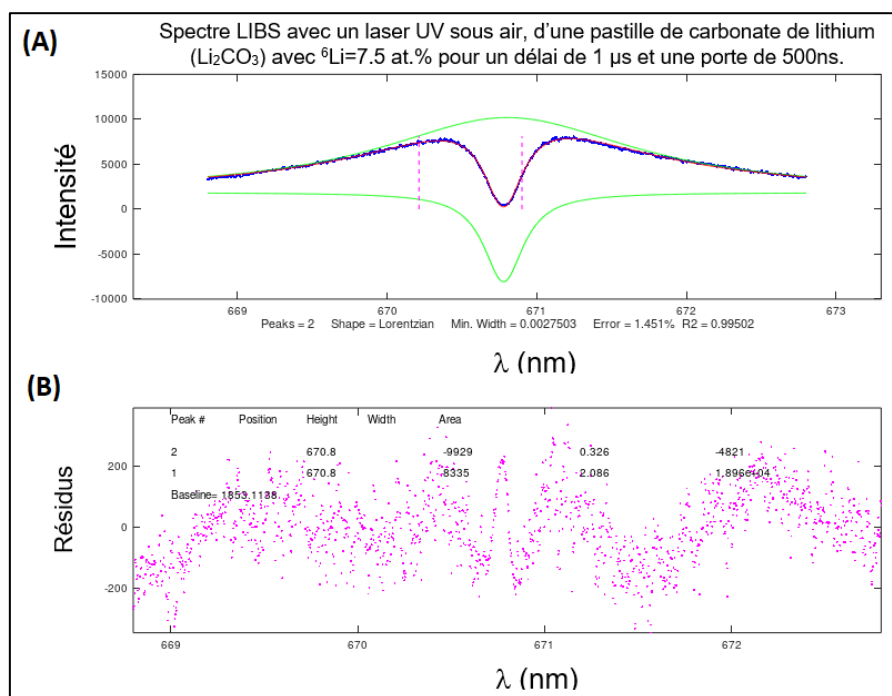


Figure 23 : (A) Spectre LIBS expérimental, avec un laser UV sous air ambiant, de la raie renversée de Li I à 670.7 nm (courbe bleue) et courbe d'ajustement (courbe rouge) réalisée avec le logiciel Octave (fonction « peakfit »), avec deux Lorentziennes (courbes vertes) : une Lorentzienne positive pour la raie d'émission et une autre négative pour le creux d'absorption + fond continu ; (B) Résidus en fonction de la longueur d'onde (λ).

Une estimation de la fidélité et de la justesse de la détermination de la longueur d'onde avec ce mode de traitement des données sur une raie renversée simulée a été effectuée (Cf. Annexe 2, P.151). Il en ressort une **répétabilité de ± 0.3 pm** (incertitude élargie à 95 % de confiance et 30 répétitions) et une **erreur systématique⁸ (justesse) de -0.05 pm** sur la longueur d'onde du creux d'absorption.

Afin d'évaluer la part de l'incertitude « numérique » associée à l'algorithme d'ajustement, la courbe d'ajustement a été réalisée 30 fois sur le même spectre simulé (avec le même bruit et les mêmes paramètres physiques). On obtient une incertitude de $\pm 4 * 10^{-4}$ pm, **négligeable face aux autres sources d'erreurs**.

⁸ L'erreur systématique est l'écart entre la valeur moyenne estimée et la valeur réelle

Il faut également noter que la répétabilité a également été estimée sur une raie simulée pour différents rapports signal sur bruit (100, 50, 25 et 12.5) et il en ressort que la répétabilité diminue avec le rapport signal sur bruit (Cf. Annexe 2, Figure 76 P. 158).

Ainsi une incertitude de ± 0.3 pm ($\Delta\lambda_{FIT}$) sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption implique une incertitude relative sur l'abondance⁹ en ${}^6\text{Li}$ de $\pm 1.9\%$ ($\frac{\Delta\lambda_{FIT}}{IS} * 100$), en ne prenant en compte que cette source d'erreur. Il s'agit donc de l'incertitude relative idéale sur l'abondance en ${}^6\text{Li}$ que l'analyse LIBRIS peut atteindre dans nos conditions de mesure.

Il faut toutefois noter que le cas présenté est un cas idéal pour lequel la courbe d'ajustement réalisée selon le protocole précédemment détaillé, fonctionne bien si l'approximation du plasma en deux zones distinctes dans cette condition expérimentale, permet de bien rendre compte du gradient en température et en densité électronique réel. Dans d'autres conditions expérimentales l'approximation du plasma en deux zones ne permet pas de bien décrire l'ensemble du profil spectral de la raie renversée de Li I à 670.7 nm, ce qui conduit à une dégradation de l'incertitude de mesure.

II.3. Régime d'ablation nanoseconde

II.3.a. Montage expérimental

Dans cette partie, nous allons présenter le dispositif expérimental utilisé afin de pouvoir effectuer les mesures LIBS en régime d'ablation nanoseconde pour deux longueurs d'onde du laser (266 et 1064 nm) et deux atmosphères ambiantes (air et argon) à pression atmosphérique.

II.3.a.1. Système LIBS

Afin d'étudier l'influence de la longueur d'onde, deux systèmes LIBS commerciaux (MobiLIBS) de la société IVEA sont utilisés (Cf. Figure 24). Ces deux systèmes disposent de lasers d'ablation UV (266 nm : laser Nd :YAG en mode Q-switch quadruplé en fréquence) et IR (1064 nm : laser Nd :YAG en mode Q-switch à la fréquence fondamentale). Les caractéristiques des lasers sont fournies dans le Tableau 4.

⁹ Pour une abondance de 50 %at. en ${}^6\text{Li}$

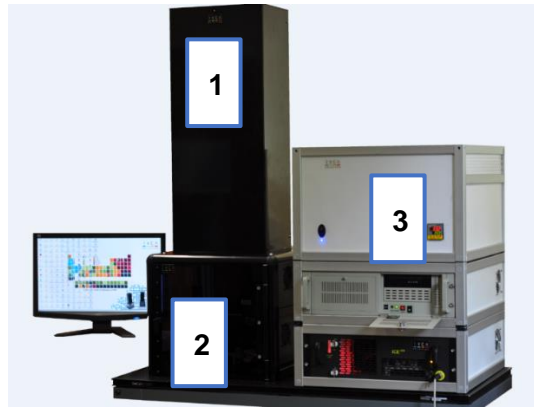


Figure 24 : Système LIBS commercial « MobilIBS » (société : IVEA), avec : 1) le laser nanoseconde, le système optique de focalisation du faisceau laser, ainsi que le système de collecte de l'émission optique du plasma ; 2) la chambre d'analyse avec platines motorisées en \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} ; 3) le spectromètre à échelle.

Les deux systèmes laser ont une durée d'impulsion de 5 ns (τ_L) et focalisent le faisceau à 20 cm ($L_{focale\ laser}$) avec une tache focale de 60 μm de diamètre ($d_{tache\ foc}$).

Les analyses sont réalisées avec une énergie laser fixée à 5.3 ± 0.3 mJ (E_{Laser}) au niveau de la surface de l'échantillon et donc **une fluence déposée (F) de 186 ± 11 J/cm²** dans les deux cas, permettant ainsi de comparer les résultats.

Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon grâce à un système de deux pointeurs lasers et l'échantillon est placé sur une platine motorisée permettant des déplacements précis en \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} .

Tableau 4 : Caractéristiques des différents constituants du montage LIBS avec lasers nanoseconde.

Élément	Caractéristiques	
Lasers nanoseconde	UV	IR
	Quantel (modèle Ultra) $\lambda = 266 \text{ nm}$	Quantel (modèle Brio) $\lambda = 1064 \text{ nm}$
	$\tau_L = 5 \text{ ns}$ (LTMH ¹⁰) $E_{\text{Laser}} = 5.3 \pm 0.3 \text{ mJ}$ (à la surface de l'échantillon) $f = 20 \text{ Hz}$	
Focalisation du laser	Lentille plan-convexe $d_{\text{tache foc}} = 60 \mu\text{m}$ (Waist) $L_{\text{focale laser}} = 20 \text{ cm}$	
Collecte	<u>Télescope Cassegrain achromatique :</u> Grandissement : $\frac{1}{4}$ $d_{\text{collection}} = 50 \text{ mm}$ $L_{\text{focale collecte}} = 20 \text{ cm}$ <u>Fibre optique :</u> Silice fondue $d_{\text{coeur}} = 910 \mu\text{m}$ $ON = 0.22$	
Spectromètre	<u>Spectromètre à réseau :</u> Jobin Yvon (modèle THR 1000) Réseau en réflexion (blazé au deuxième ordre) : 2400 traits/mm $d_{\text{focale spectro}} = 1 \text{ m}$	
Caméra	<u>Caméra ICCD :</u> Andor (modèle iStar-25) Capteur CCD intensifié : Matrice de pixels : 2048 x 512 px $d_{\text{inter-pixel}} = 13.5 \mu\text{m/px}$ Dispersion linéaire : 2.73 pm/px à 671 nm	

Le spectromètre utilisé est un spectromètre de type Czerny-Turner avec un réseau de 2400 traits/mm et une longueur focale de 1 m (Jobin Yvon THR1000), couplé avec une caméra intensifiée (Andor iStar-25). Ce dispositif permet ainsi d'effectuer des mesures résolues en temps (délai et largeur de porte), avec une largeur instrumentale de $\Delta\lambda_{\text{instrum}} = 12.3 \pm 0.3 \text{ pm}$ à 671 nm à l'ordre 1, pour une ouverture de fente d'entrée de 43 μm . La caméra ICCD (Intensified charge-coupled device) possède une matrice de 2048 x 512 pixels, avec 13.5 μm entre chaque pixel. La dispersion linéaire est de 2.73 pm/px à 671 nm (Cf. partie I.1.d).

Remarque : La résolution instrumentale a été mesurée expérimentalement avec une lampe à cathode creuse au lithium (hollow cathode lamp ou HCL). Par ailleurs, l'élargissement des

¹⁰ Largeur totale à mi-hauteur

raies de la cathode creuse a été comparé à l'élargissement d'une raie d'un laser continu, afin de vérifier que la largeur spectrale mesurée correspond bien à la largeur instrumentale.

Ce spectromètre a un réseau en réflexion, blazé au deuxième ordre, ce qui permet d'effectuer les mesures à l'ordre 2 avec une bonne efficacité. Il est ainsi possible de réaliser des mesures à l'ordre 1 ou/et 2, grâce à l'utilisation de filtres chromatiques qui coupent une gamme spectrale donnée. Ces filtres sont positionnés en entrée du spectromètre en fonction de la gamme spectrale d'analyse.

A l'ordre 1 à 671 nm, le filtre « FGL495S » est utilisé, il s'agit d'un filtre passe-haut en longueur d'onde transmettant le rayonnement à partir de 495 nm. Il possède un coefficient de transmission de $89.7 \pm 0.8 \%$ de 550 à 1800 nm.

La largeur de la fente d'entrée a été fixée à 43 μm car il s'agit du meilleur compromis entre la résolution instrumentale et l'intensité lumineuse.

Le spectromètre mesure l'émission spatialement intégrée du plasma grâce à un système de collecte situé à la normale de l'échantillon. Il s'agit d'un télescope monobloc de type Cassegrain, permettant ainsi une meilleure robustesse d'analyse. L'émission optique du plasma collectée est injectée dans une fibre optique en silice fondue avec un diamètre de cœur de 910 μm .

II.3.a.2. Cellule d'analyse

Comme nous l'avons précédemment explicité, les expériences ont été effectuées soit en milieu argon soit dans l'air, le plasma étant plus uniforme dans le premier cas. (Cf. partie I.1.a.3).

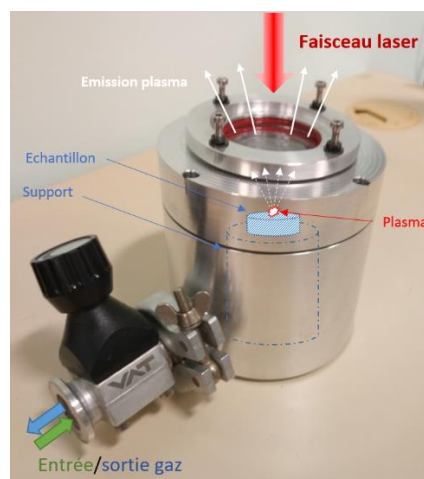


Figure 25 : Photographie de la cellule d'analyse.

La cellule d'analyse réalisée par le laboratoire ICB de l'université de Bourgogne, permet d'effectuer les mesures à pression atmosphérique avec différentes compositions du gaz. Comme le montre la Figure 25, la partie supérieure de la cellule peut être retirée afin de changer d'échantillon. La partie supérieure est également constituée d'un hublot placé entre deux joints toriques, permettant une mise sous vide ou une légère surpression tout en restant hermétique et sans abîmer le hublot. Le hublot est en quartz et permet donc de transmettre la quasi-totalité du faisceau laser et de l'émission optique du plasma sur une importante gamme spectrale (de 250 à 1100 nm).

Afin d'appliquer effectivement une énergie de 5.3 mJ sur l'échantillon, l'énergie du laser est adaptée à la transmittance du hublot à la longueur d'onde du laser. Ainsi durant les analyses avec le laser IR est appliquée une énergie laser $E_{laser} = 5.7 \text{ mJ}$ ($T^\lambda = 93.43 \%$ à 1064 nm) et avec le laser UV l'énergie est de $E_{laser} = 5.8 \text{ mJ}$ ($T^\lambda = 91.45 \%$ à 266 nm).

Quand on désire effectuer les analyses **sous air**, il est nécessaire d'appliquer un flux d'air comprimé dans la cellule quand de précédentes analyses ont été effectuées sous argon, du fait que l'argon dispose d'une masse volumique plus importante que l'air.

Quand l'analyse doit être effectuée **sous argon**, le gaz ambiant est remplacé par le biais d'étapes successives de mise sous vide et de remplissage d'argon.

II.3.b. Etude des cratères d'ablation

Avant d'étudier le comportement de la raie de Li I à 670.7 nm en fonction du délai, nous allons tout d'abord présenter les cratères produits par ablation nanoseconde UV et IR. Dans la partie suivante nous présenterons la détermination de la température électronique apparente moyenne du plasma en fonction du délai, avec le laser UV et le laser IR, sous air et sous argon.

A la suite d'analyses réalisées sur les pastilles de carbonate de lithium avec les lasers nanoseconde UV et IR, les cratères ont été analysés avec un microscope optique ainsi qu'avec un profilomètre optique (*CountourGT-K*, de la société *Bruker*). Les cratères analysés ont été produits par 30 tirs/cratère avec une fluence déposée de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$.

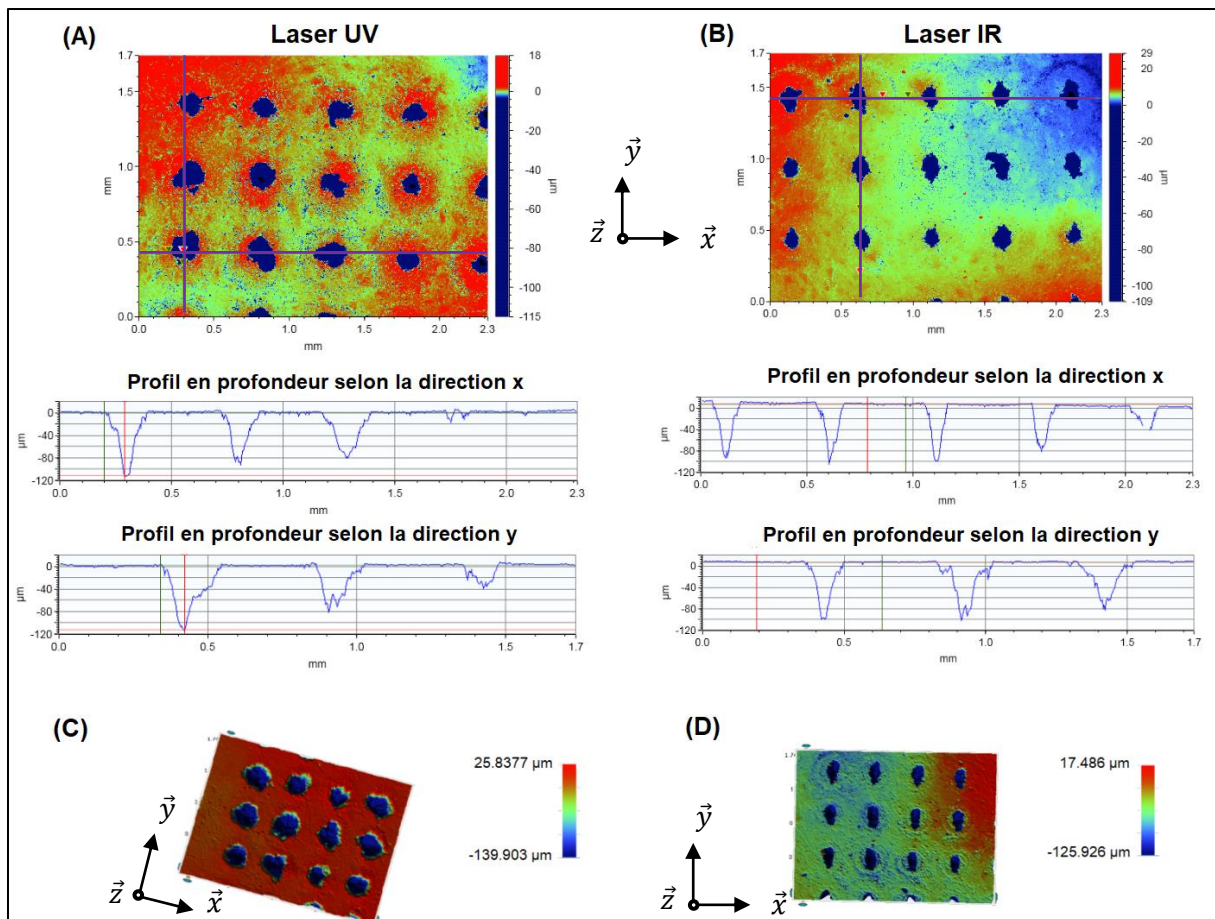


Figure 26 : Mesures au profilomètre optique de cratères d'ablation réalisés sur deux pastilles de carbonate de lithium (Li_2CO_3) dopée en fer (Fe), avec : (A) et (C) un laser UV nanoseconde ; (B) et (D) un laser IR nanoseconde. Les lignes violettes indiquent les zones correspondant aux profils en profondeurs présentés. Dans les deux cas la fluence est de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$ à la surface de l'échantillon et 30 tirs/cratère sont effectués.

On observe Figure 26 (A) et (C), que les cratères obtenus avec le laser UV ne sont pas tout à fait circulaires et sont de forme conique. Cette forme est régulièrement rencontrée dans la littérature [110], [111] et s'explique par le profil gaussien du faisceau laser.

Pour les cratères produits avec un laser IR, Figure 26 (B) et (D), nous observons que les cratères à la surface ont une forme allongée, ce qui est certainement dû à un faisceau laser non circulaire. De plus, on observe à l'instar de l'ablation avec le laser UV, que le cratère est de forme conique.

Tableau 5 : Profondeur, diamètres à la surface selon l'axe \vec{x} et \vec{y} et rapport d'aspect (noté RA), des cratères produits avec le laser UV et le laser IR. Mesures réalisées sur 5 cratères.

Cratères produits par 30 tirs avec le laser UV			
Profondeur	diamètre en \vec{x}	RA	diamètre en \vec{y}
$133 \pm 11 \mu\text{m}$	$262 \pm 75 \mu\text{m}$	0.51	$284 \pm 26 \mu\text{m}$
Cratères produits par 30 tirs avec le laser IR			
Profondeur	diamètre en \vec{x}	RA	diamètre en \vec{y}
$110 \pm 6 \mu\text{m}$	$131 \pm 42 \mu\text{m}$	0.844	$239 \pm 11 \mu\text{m}$

Au bout de 30 tirs, les cratères obtenus avec le laser UV ont une profondeur moyenne de $133 \pm 11 \mu\text{m}$ et un diamètre à la surface de l'échantillon avoisinant les $270 \mu\text{m}$ (en \vec{x} et en \vec{y}). Tandis qu'avec le laser IR, nous observons une profondeur de $110 \pm 6 \mu\text{m}$ et une largeur en \vec{x} de 131 ± 42 et en \vec{y} de $239 \pm 11 \mu\text{m}$, comme le montre le Tableau 5.

De ces valeurs on peut ainsi estimer que le matériau est creusé de $4.4 \pm 0.4 \mu\text{m}/\text{tir}$ avec le laser UV et de $3.7 \pm 0.2 \mu\text{m}/\text{tir}$ avec le laser IR. Ceci indique que le laser UV creuse légèrement plus et donc éjecte une quantité un peu plus importante de matière que le laser IR, ce qui s'explique par le fait que la quasi-totalité de l'impulsion laser UV atteint le matériau contrairement au laser IR (Cf. partie I.1.a.2). Par ailleurs, nous observons que le diamètre des cratères selon la direction \vec{x} est deux fois plus important avec laser UV qu'avec le laser IR, tandis qu'il est identique selon la direction \vec{y} . En prenant une masse volumique du matériau de $2.11 \text{ g}/\text{cm}^3$ (masse volumique du carbonate de lithium) et en considérant une forme conique avec une base elliptique de diamètres $d\vec{x}$ et $d\vec{y}$, nous estimons la masse ablatée pour 30 tirs/cratère à **$22 \pm 7 \mu\text{g}$ et $8.0 \pm 2.5 \mu\text{g}$** pour le laser UV et IR respectivement.

De plus, nous avons estimé le rapport d'aspect (Cf. Tableau 5), c'est-à-dire le rapport entre la profondeur et le diamètre à la surface. D'après la publication de L. St-Onge [110], plus le rapport d'aspect est important plus le cratère va tendre vers la forme d'une « tête d'aiguille », avec une pente importante. Plus la pente augmente plus la fluence au bout du $n^{\text{ième}}$ tir va diminuer, modifiant ainsi l'interaction laser/matière. De plus, plus le rapport d'aspect est important plus nous sommes susceptibles d'observer un phénomène de confinement modifiant les caractéristiques et la cinétique du plasma [112]. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes fixés une valeur limite de ce facteur de 1, c'est-à-dire que la profondeur du cratère ne doit pas dépasser son diamètre. On observe Tableau 5 qu'avec le laser IR et le laser UV le rapport d'aspect (RA) est inférieur à 1 pour 30 tirs/cratère. Pour la suite de cette partie nous avons donc conservé un nombre de tirs par cratère de 30.

II.3.c. Evolution temporelle de la température du plasma

Dans cette partie, nous allons présenter la variation temporelle de la température électronique apparente moyenne du plasma, en régime d'ablation nanoseconde, pour une longueur d'onde du laser de 266 et 1064 nm, sous air et sous atmosphère d'argon. Comme précédemment mentionné, ces deux paramètres expérimentaux ont une influence majeure sur les caractéristiques du plasma formé. Un plasma formé avec un laser IR est généralement plus chaud que celui créé avec un laser UV, du fait d'une absorption de l'impulsion laser plus importante par le panache d'ablation. De plus, le plasma formé sous argon sera également plus chaud que dans le cas d'un plasma formé sous air, du fait d'une conduction thermique et d'un nombre de collisions inélastique entre les électrons du plasma et le gaz ambiant plus faible sous argon.

La température électronique apparente moyenne du plasma a été déterminée grâce à la réalisation de diagrammes de Boltzmann avec des raies du fer (Fe I) dont la concentration est de $0.99 \pm 0.05 \text{ \%m}$ dans les échantillons. Nous avons caractérisé la température électronique globale du plasma afin de comparer l'influence de la longueur d'onde du laser d'ablation et la composition du gaz ambiant. La température électronique est fournie pour des délais de 500 ns, 1 μs , 2 μs , 5 μs et 7 μs . De plus, la largeur de porte appliquée dans cette partie est égale à la moitié du délai, critère pour lequel on peut considérer que l'Equilibre Thermodynamique Local est vérifié, et permettant d'obtenir un signal suffisamment intense, dans le but de détecter des raies ayant des niveaux d'énergie excités élevés qui ont généralement une faible intensité d'émission. Ces raies permettent d'obtenir une gamme d'énergie du niveau excité

relativement importante (3.2 eV), améliorant la précision de la température électronique déterminée par le diagramme de Boltzmann (Cf. partie I.1.e.2).

Afin de déterminer la température électronique du plasma, nous avons réalisé des mesures centrées à 371 nm avec le spectromètre THR1000 à l'ordre 1 pour une gamme spectrale de mesure allant de $\lambda \in [371.336 ; 380.828]$ nm (soit $\Delta\lambda = 9.49$ nm). A cette longueur d'onde le spectromètre a une dispersion linéaire (DL) de 4.64 pm/px et un élargissement instrumental ($\Delta\lambda_{\text{instrum}}$) de 20.9 ± 0.9 pm. La gamme spectrale mesurée présente de nombreuses raies du fer comme le montre le Tableau 6.

Tableau 6 : Raies du fer neutre (Fe I) utilisées pour les diagrammes de Boltzmann, avec la longueur d'onde (λ) ; l'énergie du niveau excité i (E_i , exprimée en eV) ; l'énergie du niveau bas j (E_j , exprimée en eV) ; le degré de dégénérescence du niveau excité i (g_i , sans dimension) ; le coefficient d'Einstein d'émission spontanée de la transition (A_{ij} , exprimée en s^{-1}) et l'incertitude relative du coefficient d'Einstein (exprimée en %).

Élément	λ (nm)	E_j (eV)	E_i (eV)	g_i	A_{ij} ($\times 10^8 s^{-1}$)	Incertitude sur A_{ij}
Fe I	371.99	3.332	0	11	0.162	$\leq 3 \%$
	372.26	3.417	0.0873	5	0.0497	$\leq 3 \%$
	372.76	4.28	0.958	5	0.225	$\leq 10 \%$
	373.24	5.52	2.2	5	0.28	$\leq 25 \%$
	373.35	3.43	0.11	3	0.0648	$\leq 7 \%$
	373.49	4.18	0.859	11	0.902	$\leq 10 \%$
	373.71	3.368	0.0516	9	0.141	$\leq 3 \%$
	374.83	3.417	0.11	5	0.0915	$\leq 3 \%$
	375.82	4.256	0.958	7	0.634	$\leq 3 \%$
	376.38	4.283	0.99	5	0.544	$\leq 3 \%$
	376.55	6.53	3.24	15	0.98	$\leq 25 \%$
	376.72	4.3	1.01	3	0.64	$\leq 10 \%$
	378.79	4.283	1.011	5	0.129	$\leq 3 \%$
	379.5	4.256	0.99	7	0.115	$\leq 3 \%$

La Figure 27 présente la température électronique déterminée par les diagrammes de Boltzmann utilisant les raies du fer sous forme neutre pour les différents délais dans le cas d'ablation réalisée avec le laser UV sous air ambiant.

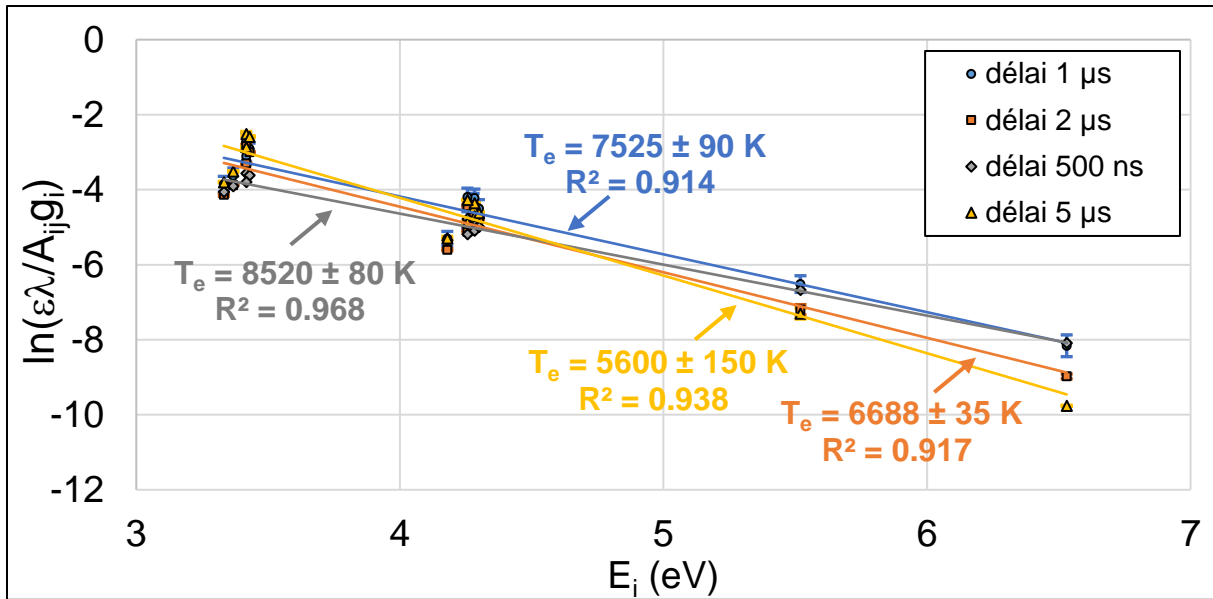


Figure 27 : Diagrammes de Boltzmann avec les raies du fer neutre (Fe I), pour différents délais : 500 ns ; 1 μ s ; 2 μ s ; 5 μ s et une largeur de porte égale à la moitié du délai. Analyses effectuées avec laser UV pour une fluence de 186 ± 11 J/cm². Chaque valeur est la moyenne de 3 répétitions, chaque répétition est le spectre moyen de 50 spectres bruts obtenus par l'accumulation de 10 tirs/cratère. Les incertitudes et barres d'erreur sont fournies à 1σ et pour 3 répétitions (soit 68.3 % de confiance).

On observe que les diagrammes de Boltzmann ont des pentes qui augmentent en valeur absolue avec le délai, du fait que la température électronique diminue.

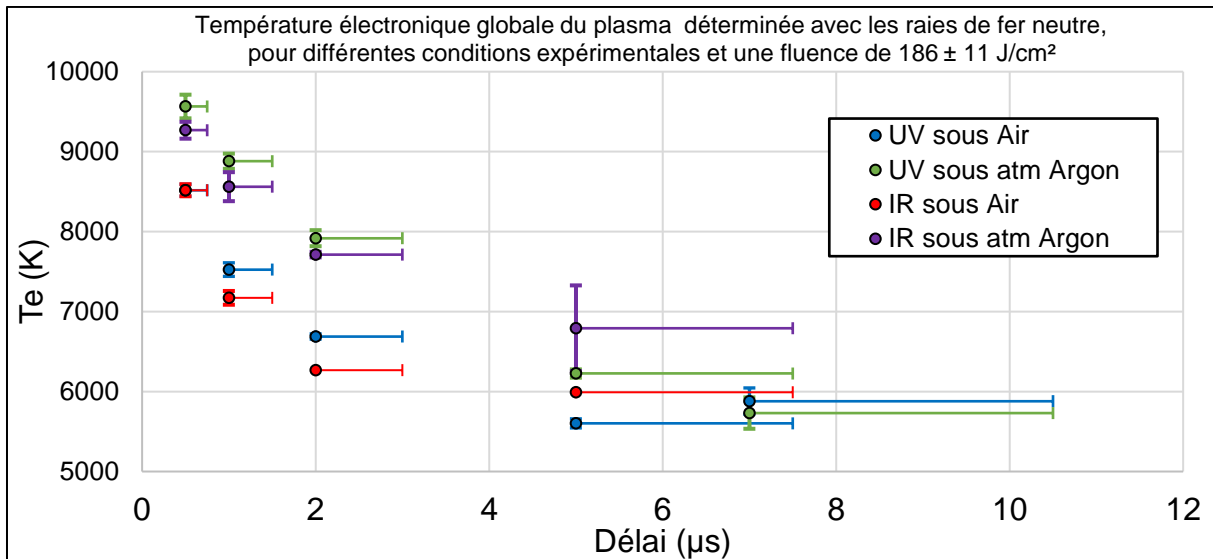


Figure 28 : Variation temporelle de la température électronique (T_e) du plasma avec ablation laser IR (1064nm) et UV (266nm), sous air ambiant et sous argon, pour une fluence de 186 ± 11 J/cm² à la surface de l'échantillon. Les analyses ont été réalisées sur des pastilles de carbonate de lithium dopées avec 0.99 ± 0.05 %m de Fe. Les barres d'erreur horizontales représentent la largeur de porte appliquée, soit la moitié du délai. Les barres d'erreur verticales représentent la répétabilité estimée avec 3 répétitions pour un intervalle de confiance de 68.3 % ($\pm 1\sigma$).

La température électronique globale du plasma en fonction du délai et pour les différentes conditions expérimentales est présentée Figure 28. On observe d'une part, qu'elle diminue avec le délai dans les quatre cas, ce qui est cohérent avec la littérature sur le sujet comme présenté dans la revue de S. Zhang et al. [26]. D'autre part, la Figure 28 montre que le plasma a une température significativement plus importante sous argon que sous air ambiant. Dans le cas de l'ablation IR et pour un délai de 1 μ s, la température électronique du plasma sous

argon est estimée à 8560 ± 190 K, contre 7170 ± 90 K sous air ambiant. Dans le cas de l'ablation UV et pour un délai de $1 \mu\text{s}$, la température électronique du plasma sous argon est estimée à 8880 ± 100 K, contre 7525 ± 90 K sous air ambiant. On voit donc que la température électronique est plus élevée dans l'argon que dans l'air, ce qui peut s'expliquer d'une part par une conduction thermique plus faible de l'argon par rapport à l'air et d'autre part par le nombre de collisions inélastiques entre les électrons du plasma et le gaz ambiant plus faible sous argon que sous air [26].

En revanche, la température électronique globale est peu différente entre l'ablation UV et IR (Cf. Figure 28). Alors que d'après la littérature que nous avons présentée partie I.1.a.2, la température du plasma augmente généralement avec la longueur d'onde du laser, du fait d'une absorption de l'impulsion laser par le panache d'ablation plus élevée qui provoque un échauffement du plasma par effet Bremsstrahlung inverse notamment. Cette tendance est cependant à nuancer. En effet, N. M. Shaikh et al. [113] ont fait l'observation inverse. Les auteurs trouvent une température du plasma qui augmente quand la longueur d'onde du laser diminue. De plus, O. Barthélemy et al. [114] ont étudié l'influence de la longueur d'onde du laser sur la température du plasma en régime d'ablation nanoseconde (6 ns) pour une fluence de 10 J/cm^2 . Les auteurs observent que la longueur d'onde du laser a une faible influence sur la température du plasma pour un délai compris entre 0.1 et $10 \mu\text{s}$. L'évolution de la température est ainsi dominée par les mécanismes de refroidissement du plasma et la température initiale joue un rôle relativement faible. Cela aboutit à des températures très proches à plus long délai, comme nous l'observons dans nos conditions.

II.3.d. Influence de la longueur d'onde d'ablation et de l'atmosphère ambiante sur l'évolution temporelle de la raie de Li I à 670.7 nm

Dans cette partie nous allons étudier le comportement temporel de la raie résonante du lithium à 670.7 nm en régime d'ablation nanoseconde, pour une longueur d'onde du laser de 266 et 1064 nm, sous air et sous atmosphère d'argon. Comme nous l'avons précédemment mentionné, ces deux paramètres expérimentaux ont une influence majeure sur les caractéristiques du plasma formé. Un plasma formé avec un laser IR présente une densité électronique plus faible que celui créé avec un laser UV. De plus, le plasma formé sous argon sera plus uniforme et les raies d'émission seront moins auto-absorbées que dans le cas d'un plasma formé sous air.

L'objectif de cette partie est de caractériser le comportement temporel de la raie, afin d'une part de comprendre les phénomènes qui entrent en jeu et d'autre part de sélectionner les fenêtres temporelles optimales pour l'analyse LIBRIS.

II.3.d.1. Influence de la longueur d'onde d'ablation sur la raie de Li I à 670.7 nm

La raie de Li I à 670.7 nm a été analysée avec un laser UV et un laser IR, sous air et sous argon pour un délai allant de 500 ns à $10 \mu\text{s}$ par pas de 500 ns, avec une largeur de porte de 500 ns, pour une fluence de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$. Chaque spectre est la moyenne de 5 spectres bruts, chaque spectre brut est l'accumulation de 30 tirs/cratère.

A noter pour les différentes figures présentées dans cette partie, les barres d'erreur horizontales correspondent à la largeur de porte de 500 ns et les barres d'erreur verticales

correspondent à l'incertitude estimée avec un intervalle de confiance de 95 % pour les 5 répliques.

Dans cette partie nous allons tout d'abord évaluer les paramètres de la raie déduits grâce à la courbe d'ajustement (les largeurs spectrales et les amplitudes de la raie d'émission et du creux d'absorption) au cours du temps. Nous interpréterons ces paramètres en termes d'évolution de la densité électronique (N_e) du plasma au cœur et à la périphérie et d'épaisseur optique du milieu en fonction du temps. Ceci est possible si l'approximation du plasma en deux zones permet de bien décrire le profil spectral de la raie et si l'élargissement par effet Stark est le phénomène d'élargissement prépondérant (Cf. partie II.1). Par ailleurs, lorsque la première hypothèse est vérifiée, le phénomène d'élargissement résonant n'influe pas la largeur spectrale de la raie d'émission déterminée par la réalisation de la courbe d'ajustement, qui permet d'extraire le profil de la raie d'émission non auto-absorbée.

Nous obtenons dans certaines conditions expérimentales un profil spectral de la raie renversée complexe pour lequel la réalisation de la courbe d'ajustement avec deux fonctions de Lorentz (la raie d'émission et le creux d'absorption) n'est pas réalisable sur l'ensemble du spectre. Cela s'explique par un gradient en température et densité électronique trop important et le plasma ne peut donc pas être approximé en deux zones distinctes. Dans ce cas il est nécessaire de modéliser le plasma en trois zones, dont la troisième correspondrait à une partie du plasma présentant une température et une densité électronique intermédiaire (Cf. partie III.5.b, Figure 72 (B)). Ainsi la courbe d'ajustement appliquée est constituée de trois fonctions de Lorentz (deux raies d'émission et un creux d'absorption). Nous avons donc dû appliquer une courbe d'ajustement avec trois raies dans le cas de l'analyse avec le laser IR sous air pour un délai de 500 ns et avec le laser UV sous argon pour un délai de 500 ns à 2 μ s.

Par ailleurs, il faut noter que la largeur spectrale du creux d'absorption ne dépend pas uniquement de la densité électronique à la périphérie du plasma, mais aussi de l'épaisseur optique du milieu (Cf. Equation I.3, partie I.1.b). La diminution de l'épaisseur optique du milieu et/ou de la densité électronique à la périphérie du plasma, provoquent ainsi la diminution de la largeur spectrale du creux d'absorption.

La Figure 29 montre que les conditions expérimentales (atmosphère ambiante, longueur d'onde du laser d'ablation et fenêtre temporelle) **modifient drastiquement le profil spectral** de la raie étudiée. On observe en particulier qu'avec le laser IR et sous argon, la raie ne se renverse plus quel que soit le délai, et elle a une largeur fine, environ 180 pm pour un délai de 1 μ s.

Les spectres obtenus pour des délais de 500 ns, 1 μ s, 2 μ s, 5 μ s et 10 μ s sont présentés Figure 29. On observe que l'ablation IR permet d'obtenir une plus faible largeur spectrale du creux d'absorption que l'ablation UV, et que l'ablation sous argon permet également d'obtenir une plus faible largeur spectrale que l'ablation sous air ambiant. Les creux d'absorption sont également plus faibles en intensité sous argon que sous air ambiant.

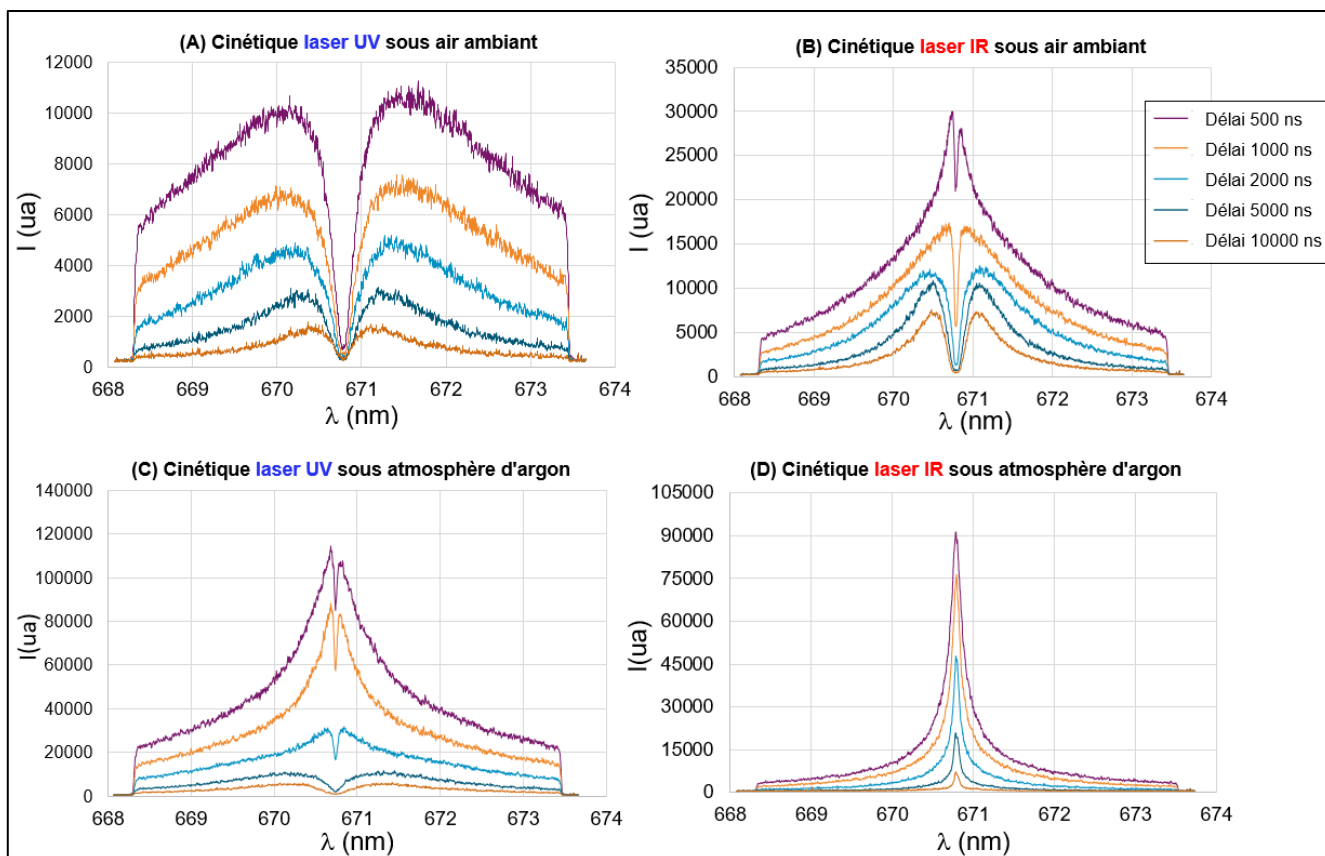


Figure 29 : Spectres de la raie de Li I à 670.7 nm en fonction du délai de la mesure, chaque spectre présenté est la moyenne de 5 spectres bruts obtenus par l'accumulation de 30 tirs/cratère : (A) avec un laser UV sous air ; (B) avec un laser IR sous air ; (C) avec un laser UV sous argon ; (D) avec un laser IR sous argon.

Afin d'interpréter ce qu'il se passe physiquement dans le plasma au cours du temps, il est nécessaire d'observer l'évolution temporelle de la largeur spectrale des raies d'émission et du creux d'absorption mais également du coefficient de transmission du plasma dans les diverses conditions expérimentales, comme représenté Figure 30, Figure 32 (B) et Figure 31 respectivement. Il faut noter que la largeur de la raie d'émission, Figure 30, dans le cas de l'ablation laser IR sous argon n'est pas présentée car l'utilisation d'une simple fonction de Lorentz ou même de Voigt positive ne permet pas de bien caractériser le profil spectral de la raie du fait d'une auto-absorption qui reste importante.

Pour l'analyse avec le laser IR sous air pour un délai de 500 ns nous obtenons une LTMH de la raie d'émission provenant de la zone intermédiaire de 324 ± 100 pm. Tandis qu'avec le laser UV sous argon cette deuxième raie d'émission présente une LTMH de 461 ± 20 pm à 500 ns de délai et qui diminue jusqu'à 333 ± 74 pm à 2 μ s de délai.

Pour l'analyse avec le laser UV sous air ambiant, la grande largeur spectrale de la raie d'émission s'explique par une densité électronique importante dans le cœur du plasma caractéristique de l'ablation laser UV. Comme on peut le voir, la LTMH de la raie d'émission est importante que ce soit sous air ou sous argon. Dans le cas de l'ablation sous air (Figure 30 (A)), la largeur spectrale de la raie d'émission est comprise entre 3880 ± 130 pm à 500 ns de délai et 1490 ± 230 pm à 10 μ s, tandis que sous argon (Figure 30 (C)) elle reste relativement constante autour de 3000 pm environ avec le délai.

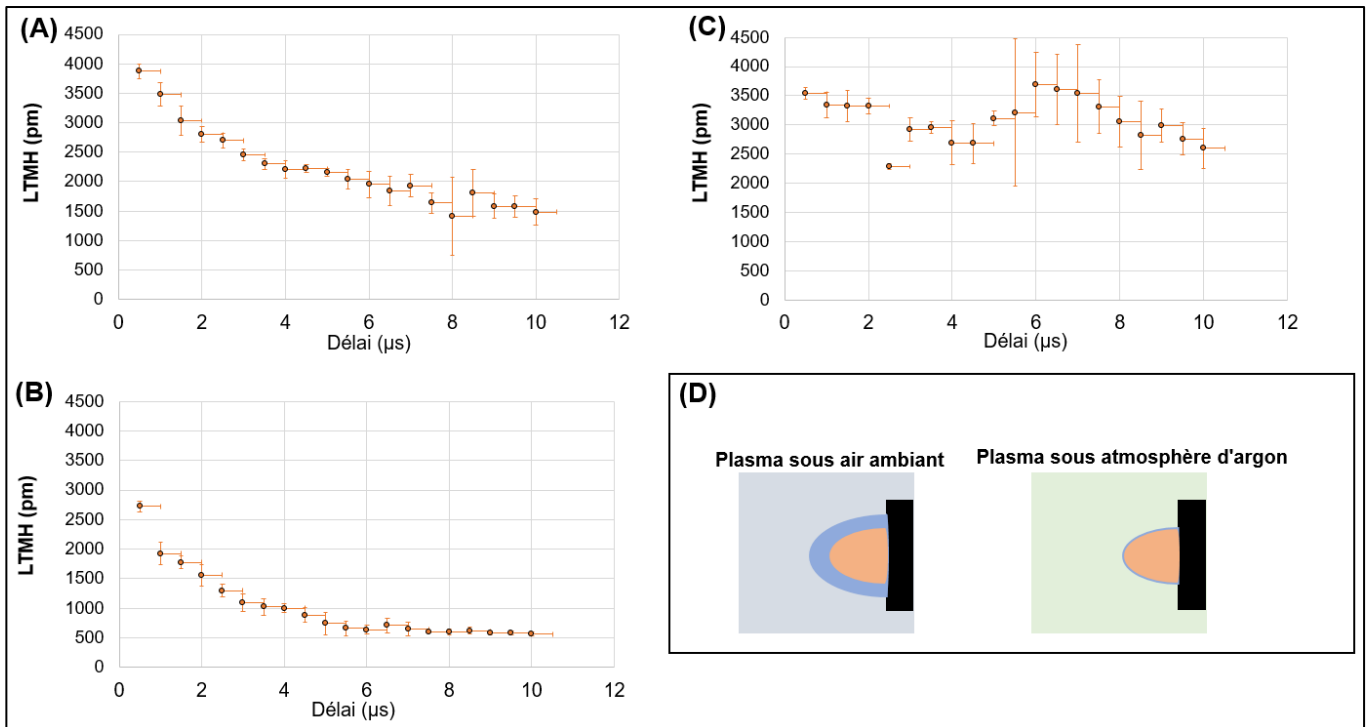


Figure 30 : Evolution temporelle de la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) de la raie d'émission pour différentes conditions expérimentales : (A) avec un laser UV sous air ambiant ; (B) avec un laser IR sous air ambiant ; (C) avec un laser UV sous argon. (D) Schéma de plasmas produits sous air ambiant et sous argon : avec en bleu la périphérie et en orange le cœur du plasma.

Pour l'analyse avec le laser IR sous air ambiant, la largeur spectrale de la raie d'émission est plus faible qu'avec le laser UV. On observe Figure 30 (B), la LTMH de la raie d'émission avec le laser IR sous air est de 2721 ± 100 pm pour un délai de 500 ns, soit 42 % plus faible qu'avec le laser UV sous air au même délai et diminue jusqu'à 558 ± 35 pm à 10 μs de délai. Sous argon, malgré le défaut d'ajustement cité précédemment, les spectres de la Figure 29 montrent qu'avec le laser IR la LTMH est très largement inférieure aux trois autres conditions expérimentales, ce qui indique qu'en ablation IR sous argon le cœur du plasma est beaucoup moins dense.

Cependant, on observe que sous air (Figure 30 (A) et (B) avec le laser UV et IR respectivement) la densité électronique au cœur du plasma diminue au cours du temps. Ainsi la LTMH de la raie d'émission tend vers la LTMH du creux d'absorption (Cf. Figure 32 (B)). Dans le cas du laser UV sous air, la LTMH de la raie d'émission reste cependant significativement différente de celle du creux d'absorption à long délai, avec un écart d'un facteur 4 à 10 μs. A l'inverse dans le cas du laser IR sous air, les LTMH de la raie d'émission et du creux d'absorption convergent l'une vers l'autre jusqu'à devenir identiques à partir de 5.5 μs, avec à ce délai une LTMH de 656 ± 120 pm pour la raie d'émission et de 603 ± 83 pm pour le creux d'absorption.

Du fait que la méthode LIBRIS utilise le creux d'absorption pour réaliser l'analyse, il semble donc intéressant de comparer l'épaisseur optique du milieu pour les différentes conditions expérimentales. Le coefficient de transmission du plasma au centre de la raie permet d'apprécier de façon plus quantitative le phénomène d'auto-absorption et donc l'épaisseur optique du milieu pour la raie du lithium à 670.7 nm. Il peut être déterminé à l'aide des intensités déduites des courbes d'ajustement par la relation suivante :

$$T(\%) = \left(1 - \frac{I_{\text{creux absorption}}}{I_{\text{émission}}}\right) * 100 \text{ (Equation II.1)}$$

Avec $I_{\text{creux absorption}}$ l'amplitude du creux d'absorption (en unité arbitraire) ; $I_{\text{émission}}$ l'amplitude de la raie d'émission (en unité arbitraire).

A noter que dans le cas de la courbe d'ajustement réalisée avec deux raies d'émission et un creux d'absorption, nous avons fait la somme des amplitudes des deux raies d'émission correspondant ainsi à l'amplitude d'émission totale.

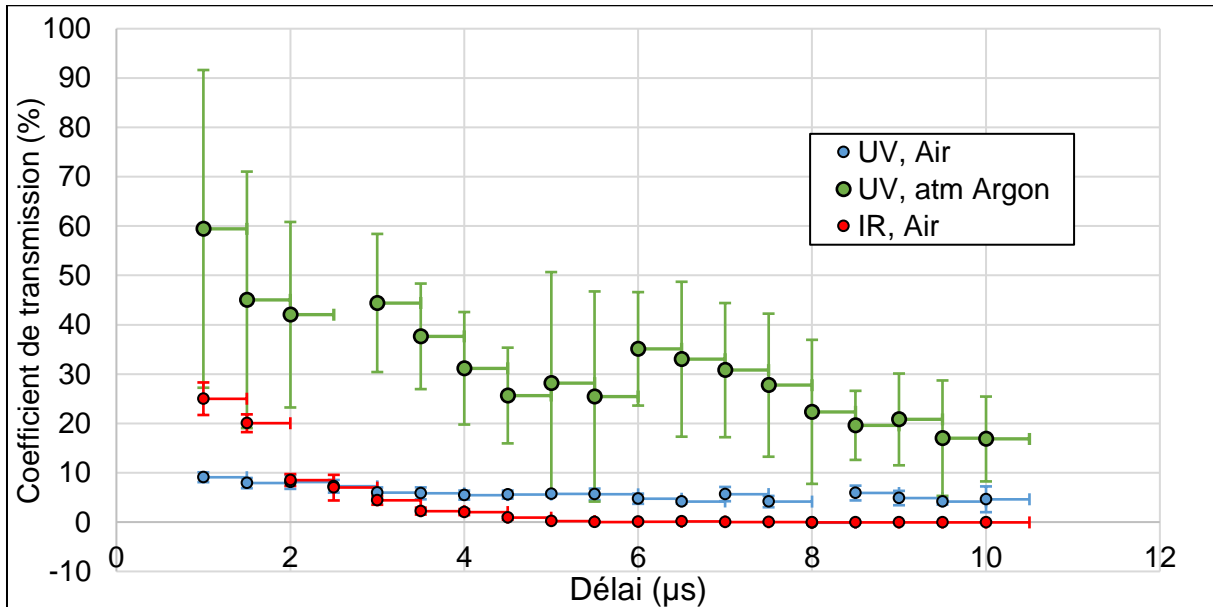


Figure 31 : Evolution temporelle du coefficient de transmission du plasma au centre de la raie à 670.7 nm en fonction du délai et pour différentes conditions expérimentales : avec le laser UV sous air ambiant (ronds bleus) ; avec laser UV sous argon (ronds verts) ; avec le laser IR sous air ambiant (ronds rouges).

Le coefficient de transmission en fonction du délai pour les différentes conditions expérimentales est présenté Figure 31. On observe qu'à court délai (1 µs) le plasma le plus auto-absorbant est celui produit avec le laser UV sous air avec 9 ± 1 % de transmission au centre de la raie. Viennent ensuite le plasma produit avec le laser IR sous air avec 25 ± 5 % de transmission, puis le plasma produit avec le laser UV sous atmosphère d'argon avec 60 ± 33 %. Il faut noter que le plasma qui dispose du coefficient de transmission le plus important est celui produit avec le laser IR sous atmosphère d'argon, puisque la raie n'est pas renversée, l'amplitude du creux d'absorption est donc négligeable (Cf. Figure 29).

II.3.d.2. Influence de l'atmosphère ambiante sur la raie de Li I à 670.7 nm

L'analyse avec l'ablation laser UV sous argon présente une densité électronique au cœur importante, caractéristique de l'ablation avec un laser UV comme nous venons de le voir. Cependant, nous observons également du fait de la présence de l'argon, qu'à court délai la largeur spectrale du creux d'absorption est faible car la périphérie du plasma correspond à une fine couche de gaz ionisé [34] (Cf. Figure 30 (D)) présentant une densité électronique et une épaisseur optique faibles (Cf. Figure 31). Par la suite la largeur spectrale du creux d'absorption augmente, ce qui s'explique par l'augmentation de l'épaisseur optique.

On observe de façon générale que les plasmas produits sous air ambiant sont ceux qui présentent l'épaisseur optique et donc l'auto-absorption la plus élevée. Cela s'explique par la zone périphérique plus importante ainsi que par un plasma plus froid que sous argon (Cf. Figure 28) favorisant le peuplement de l'atome dans le niveau bas de la transition.

Enfin, il est important de noter que la température électronique de l'ensemble du plasma décroît exponentiellement avec le délai dans l'ensemble des conditions expérimentales (Cf. Figure 28). Cette diminution de la température explique la diminution du coefficient de transmission observé dans la Figure 31, dans le cas de l'ablation avec le laser IR sous air et avec le laser UV sous argon. Du fait de cette diminution de température, de moins en moins d'électrons de valence sont sur le niveau d'énergie haut de la transition du lithium neutre au profit du niveau bas, favorisant ainsi l'auto-absorption. Cependant, pour le cas de l'ablation avec le laser UV sous air nous observons que le coefficient de transmission varie peu avec le délai, mais est dans tous les cas très faible ($\leq 10\%$).

II.3.d.3. Evolution temporelle du creux d'absorption

Dans le cas de l'analyse avec le laser IR sous argon, la LTMH du creux d'absorption ne sera pas présentée du fait que la raie n'est pas renversée, comme on peut le voir Figure 32 (A). L'évolution temporelle de la LTMH du creux d'auto-absorption est présentée Figure 32 (B), en fonction du délai pour différentes conditions expérimentales. D'après la Figure 32 (B), le creux d'absorption est le plus fin à délai court et augmente ensuite pour le cas d'ablation IR sous air et UV sous argon.

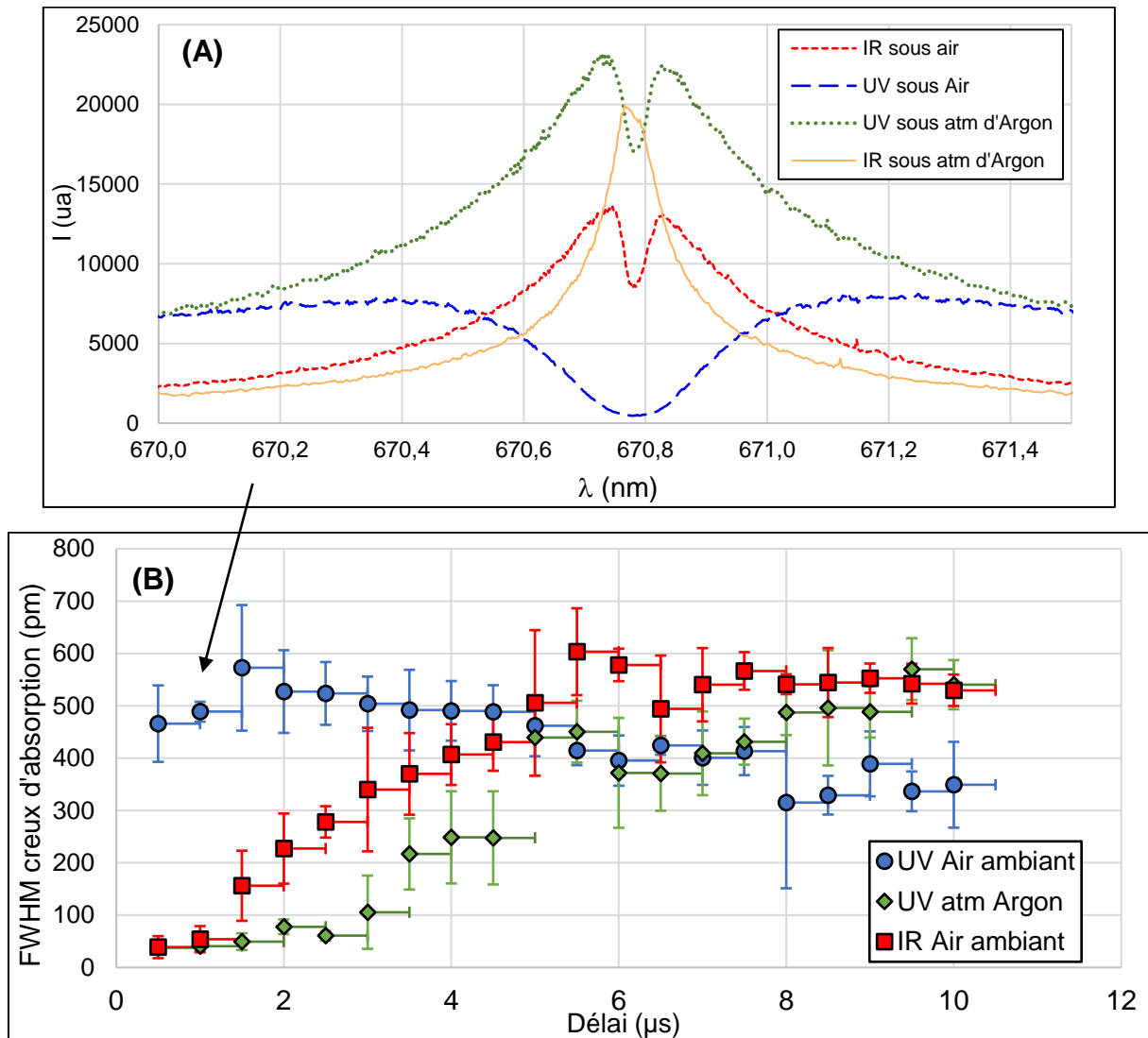


Figure 32 : (A) Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm dans différentes conditions expérimentales, avec un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns ; (B) Evolution temporelle de la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) du creux d'absorption pour différentes conditions expérimentales.

Pour l'ablation IR sous air par exemple la largeur du creux d'absorption est de 39 ± 21 pm à 500 ns, puis elle augmente jusqu'à 5.5 μ s à 603 ± 83 pm et se stabilise autour de 550 pm entre 5.5 μ s et 10 μ s, soit une augmentation d'un facteur 15.5 entre les mesures à 500 ns et 5.5 μ s.

En revanche, dans le cas de l'analyse avec un laser UV sous air la largeur spectrale du creux d'absorption varie faiblement en fonction du délai et reste importante pour l'ensemble des délais.

L'évolution temporelle de la LTMH du creux d'absorption ne signifie pas que la densité électronique à la périphérie du plasma augmente (cas avec le laser IR sous air et avec le laser UV sous argon) ou reste quasi constante (cas avec le laser UV sous air). En effet, comme on l'observe Figure 31, l'épaisseur optique augmente avec le délai dans l'ensemble des cas.

Pour l'analyse avec le laser UV sous air, la LTMH du creux d'absorption qui reste quasi constante avec le délai s'explique par la diminution de la densité électronique à la périphérie et par la faible augmentation de l'épaisseur optique qui se compensent. Tandis qu'avec le laser UV sous argon et le laser IR sous air, l'augmentation de la LTMH du creux d'absorption avec le délai s'explique par la diminution de la densité électronique à la périphérie et la forte augmentation de l'épaisseur optique.

II.3.d.4. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'évolution temporelle du profil spectral de la raie résonante de Li I à 670.7 nm avec un laser IR et UV, sous air et sous argon, afin d'observer l'influence des différents paramètres mais également afin de déterminer une fenêtre temporelle d'analyse optimale.

Durant cette étude nous avons évalué la température apparente moyenne du plasma en fonction du délai avec le laser UV et IR, sous air et sous argon, grâce à la mesure de raies du fer sous forme neutre autour de 376 nm et à la réalisation de diagrammes de Boltzmann. Nous avons observé que le milieu ambiant influe sur la température électronique. En effet, la température est plus importante sous argon de 10 à 15 % que sous air. Tandis que la longueur d'onde du laser ne semble pas avoir une influence significative sur la température du plasma, ce qui s'explique par les délais relativement importants utilisés.

Par la suite, nous avons étudié l'évolution temporelle de la raie résonante de Li I à 670.7 nm avec le laser UV et le laser IR, sous air et sous argon. Nous avons pu constater que l'ablation UV engendre une LTMH de la raie d'émission supérieure à celle obtenue en ablation IR. Ce qui indique que le laser UV produit un plasma avec une densité électronique au cœur plus importante qu'avec le laser IR. De plus, le plasma produit sous argon présente une épaisseur optique et donc une auto-absorption de la raie significativement plus faible que sous air. Nous avons constaté que l'épaisseur optique augmente avec le délai du fait de la diminution de la température du plasma, favorisant le peuplement de l'atome dans le niveau bas de la transition ce qui aboutit à une auto-absorption plus prononcée. Par ailleurs, nous avons constaté des profils spectraux complexes avec le laser IR sous air pour un délai de 500 ns et avec le laser UV sous argon pour un délai de 500 ns à 2 μ s. Dans ces cas la modélisation du plasma en deux zones ne permet pas de rendre compte de l'ensemble du profil spectral de la raie et il a été nécessaire d'ajouter une troisième zone intermédiaire, en réalisant une courbe d'ajustement avec deux raies d'émission et un creux d'absorption.

Enfin, nous avons étudié l'évolution temporelle du creux d'absorption dans les différentes conditions expérimentales. Nous avons constaté que les plasmas produits avec un laser IR sous air et un laser UV sous argon présentent un creux d'absorption avec une LTMH d'environ 50 pm à court délai puis que cette largeur spectrale augmente avec le délai jusqu'à 500 pm environ, du fait que l'épaisseur optique du milieu augmente de façon importante. Pour le plasma produit avec le laser UV sous air, le creux d'absorption présente une largeur spectrale d'environ 450 pm quel que soit le délai, ce qui s'explique par une diminution de la densité électronique à la périphérie du plasma et d'une légère augmentation de l'épaisseur optique.

D'un point de vue analytique, l'indicateur que nous privilégions pour améliorer la corrélation entre longueur d'onde centrale du creux d'absorption et l'abondance isotopique, est la largeur totale à mi-hauteur du creux, comme discuté dans la partie I.3.c.2. En effet, une des raisons pour laquelle l'analyse LIBRIS utilise le creux d'absorption plutôt que la raie d'émission dans le cas d'une raie renversée, est le fait qu'elle présente une plus faible largeur spectrale comme le montre la Figure 21.

Selon ce critère, le délai à sélectionner pour optimiser l'analyse LIBRIS est un délai faible pour l'analyse laser UV sous argon et pour l'analyse avec le laser IR sous air. Pour l'analyse laser UV sous air, aucun délai ne permet de significativement diminuer la largeur spectrale du creux d'absorption.

Pour réaliser les analyses et afin de pouvoir comparer les diverses conditions expérimentales **le délai sélectionné pour l'ensemble des conditions d'analyse est donc fixé à 1 μ s pour une largeur de porte de 500 ns.**

II.4. Régime d'ablation femtoseconde

La durée de l'impulsion du laser d'ablation joue un rôle très important sur les caractéristiques du plasma produit. L'ablation en régime nanoseconde aboutit à un plasma plus chaud qu'en régime femtoseconde. Cependant en régime nanoseconde la perte d'énergie durant l'interaction laser/matière serait moins répétable en raison d'effets thermiques pouvant dégrader la répétabilité du plasma, contrairement au régime femtoseconde où les effets thermiques sont bien moins importants [30].

Dans cette partie, l'objectif est donc d'étudier le comportement temporel de la raie résonante du lithium à 670.7 nm sous air ambiant, pour un régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde à 800 nm.

L'objectif final est de comparer les performances analytiques de la méthode LIBRIS avec un régime d'ablation femtoseconde et nanoseconde. Ceci sera abordé au chapitre III.

II.4.a. Montage expérimental

Dans cette partie, nous allons présenter le dispositif expérimental utilisé afin de pouvoir effectuer les mesures LIBS avec un **laser femtoseconde**, pouvant également être utilisé en **mode nanoseconde** avec les mêmes caractéristiques du faisceau, excepté la durée d'impulsion. Cela permet ainsi une comparaison fiable entre les deux régimes d'ablation. Nous présenterons également le montage optique que nous avons réalisé afin d'effectuer les analyses LIBRIS.

II.4.a.1. Système laser femtoseconde/nanoseconde et système de focalisation

Afin d'étudier l'influence de la durée d'impulsion du laser d'ablation, nous avons utilisé un laser Ti : Saphir (LIBRA-HE) de la société *COHERENT*. Ce laser émet une impulsion femtoseconde en mode injecté ($\tau_L = 100$ fs) à 800 nm, tandis qu'en mode non injecté il émet une impulsion nanoseconde ($\tau_L \approx 10$ ns) toujours à 800 nm. Ce système permet ainsi de réaliser les analyses

LIBRIS avec un laser nanoseconde et femtoseconde, avec rigoureusement les mêmes conditions expérimentales (profil du faisceau, longueur d'onde etc...).

Tableau 7 : Caractéristiques du laser Ti :Saphir, modèle LIBRA-HE de la société COHERENT.

Durée d'impulsion	$\tau_L = \mathbf{100 fs}$ (en mode injecté) $\tau_L = \mathbf{10 ns}$ (en mode non injecté)
Longueur d'onde	$\lambda = 800 \text{ nm}$ (à la fréquence fondamentale)
Energie de l'impulsion	$E_{\text{Laser}}^{\text{max}} = 4 \text{ mJ}$
Taux de répétition	$f = 10 \text{ Hz}$
M ²	1.2
Diamètre du faisceau	$d_{\text{Laser}} = \mathbf{9 mm}$
Divergence du faisceau	$\theta = 0.018^\circ = 0.31 \text{ mrad}$

Le faisceau laser en sortie est gaussien et a un diamètre (d_{Laser}) de 9 mm avec un facteur de qualité (M²) de 1.2 (Cf. Tableau 7). Le taux de répétition nominal du laser est de 1kHz mais est réduit en sortie à 10 Hz au moyen d'un diviseur de fréquence.

Afin de comprendre comment il est possible d'obtenir un faisceau laser présentant les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, profil spatial du faisceau et fluence), avec une durée d'impulsion femtoseconde et nanoseconde, il faut expliquer rapidement le principe du laser [115], [116].

L'impulsion femtoseconde est obtenue grâce à l'utilisation d'un laser source à modes bloqués, de très faible énergie [30] (du pJ au nJ), ce qui n'est pas suffisant pour permettre l'ablation laser. L'amplification du laser n'étant pas réalisable avec des impulsions très courtes en raison de leur puissance crête très élevée, l'impulsion est étirée temporellement jusqu'à 0.1 à 1 ns. Cette impulsion laser est injectée dans une cavité amplificatrice dont le cristal laser est identique à celui utilisé pour le laser source (saphir dopé au titane dans notre cas). Après un certain nombre de passages, quand l'énergie est maximale (l'amplification va de 5 à 6 ordres de grandeur [117]), elle est extraite de la cavité. En sortie de cavité l'impulsion est compressée temporellement [30] jusqu'à une durée d'impulsion d'environ 100 fs. L'ensemble des étapes consistant à étirer/amplifier/compresser l'impulsion constitue la technique CPA (*Chirped Pulse Amplifier* en anglais). Selon que l'on injecte ou pas l'impulsion du laser source dans la cavité amplificatrice, celle-ci délivre des impulsions respectivement **femtoseconde ou nanoseconde**.

La lentille de focalisation sélectionnée a une longueur focale ($L_{\text{focale laser}}$) de 35 cm, afin d'une part d'obtenir une tache focale ($d_{\text{tache foc}}$) de 48 μm de diamètre et donc du même ordre de grandeur que dans les montages LIBS commerciaux précédemment détaillés (60 μm) dans la partie II.3.a. D'autre part, compte tenu de l'incertitude de positionnement de l'échantillon dans le plan focal, cela permet d'obtenir une longueur de Rayleigh proche de 2 mm, suffisamment importante pour que les fluctuations de fluence à la surface soient négligeables.

Le faisceau laser est ainsi focalisé à la surface de l'échantillon grâce au système optique présenté Figure 33. L'échantillon est placé sur une platine permettant des déplacements en \vec{x} , \vec{y} et \vec{z} afin d'analyser diverses zones de l'échantillon.

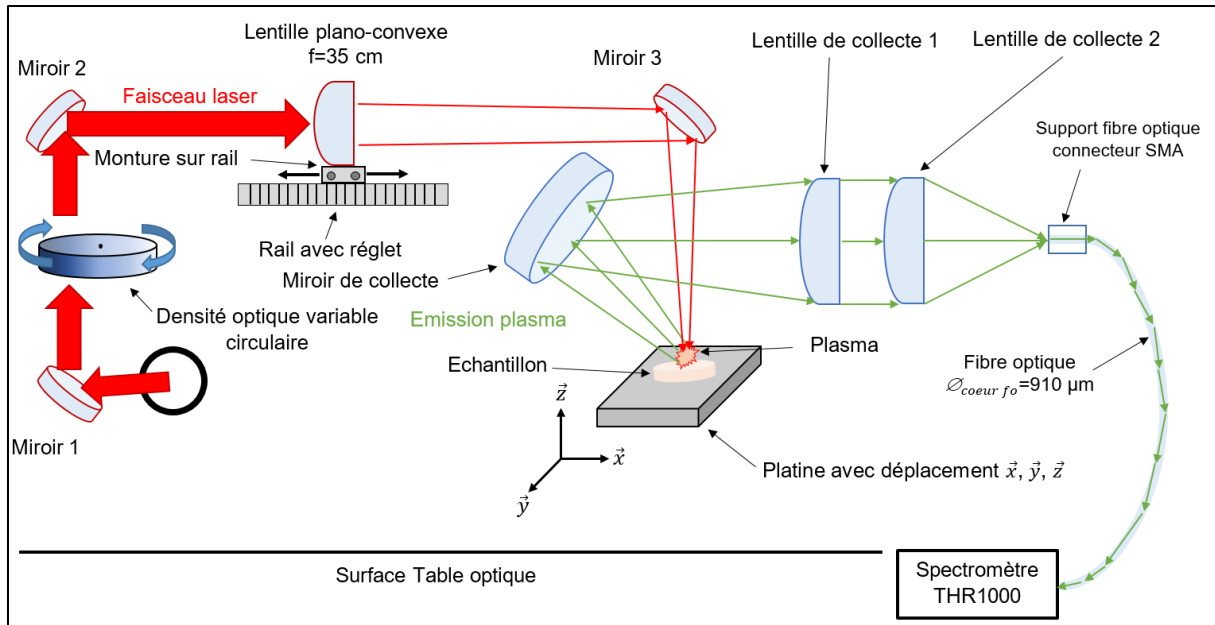


Figure 33 : Schéma du système LIBS complet, avec : le système de focalisation du laser, le système de collecte et d'analyse (spectromètre THR1000) de l'émission du plasma.

L'énergie laser est mesurée à l'aide d'un joulemètre pyroélectrique de la société *Gentec-EO* (référence : QE12LP-S-MB-DO). L'énergie du faisceau laser est modifiée à l'aide d'une densité optique variable placée entre les miroirs 1 et 2 (Cf. Figure 33). Il faut noter qu'avant chaque série d'analyse le laser est allumé durant 1 heure dans le but d'obtenir la meilleure stabilité en énergie.

II.4.a.2. Système de collecte et d'analyse spectrale

Une fois l'ablation du matériau réalisée et le plasma formé, l'émission du plasma est collectée par un miroir plan de 2" (5.08 cm) de diamètre situé au-dessus de l'échantillon, à environ 45° par rapport à la direction du faisceau d'ablation comme représenté Figure 33.

L'émission du plasma est ainsi réfléchi vers une lentille de collecte (lentille 1) placée à 18 cm du plasma. Une seconde lentille (lentille 2) positionnée 3 cm plus loin, va focaliser le rayonnement à l'entrée d'une fibre optique. Les deux lentilles ont toutes deux une longueur focale de 20 cm et d'un diamètre de 2" (5.08 cm).

Le rayonnement est transmis par une fibre optique en silice fondue avec un diamètre de cœur ($\varnothing_{\text{cœur } f_0}$) de 910 μm et une longueur de 4 m jusqu'au spectromètre à réseau utilisé précédemment. Ainsi le système réalisé collecte l'émission de l'ensemble du plasma et le spectromètre permet l'analyse spectrale résolue en temps de l'émission collectée.

Dans cette configuration, le grandissement du système de collecte est de 1. On collecte donc le rayonnement issu d'une zone de l'ordre de 0.9 mm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur de la taille d'un plasma produit à pression atmosphérique dans nos conditions de fluence [118].

La méthode de mesure et de traitement des données restent identiques à celles détaillées dans la partie II.2.

II.4.b. Détermination de la fluence d'analyse

Avant d'étudier le comportement de la raie de Li I à 670.7 nm en fonction du délai, nous allons tout d'abord sélectionner la fluence d'analyse et dans la partie suivante nous présenterons les cratères produits par ablation en régimes nanoseconde et femtoseconde.

Pour les analyses précédentes avec les lasers nanoseconde UV et IR (Cf. partie II.3), nous avons fixé l'énergie laser à 5.3 ± 0.3 mJ. Du fait d'une tache focale d'un diamètre de 60 μm , cela aboutit donc à une fluence relativement importante de 186 ± 11 J/cm². Cette fluence en régime nanoseconde correspond à une densité de puissance surfacique (d_p) de 37.2 GW/cm².

Afin de réaliser des analyses avec le laser femtoseconde dans des conditions équivalentes, nous avons réalisé un montage permettant d'obtenir une tache focale de diamètre similaire (48 μm). Cependant, appliquer la même fluence de 186 J/cm² avec une durée d'impulsion laser de 100 fs aboutit à une densité de puissance de $1.9 \cdot 10^{15}$ W/cm². Avec une telle densité de puissance des phénomènes non-linéaires propres au régime ultra-court apparaissent dans l'air aux environs du point focal [119]. Cela a pour conséquence de diminuer la fluence laser servant réellement à l'ablation du matériau et ne permet donc pas une comparaison rigoureuse entre l'ablation femtoseconde et nanoseconde.

C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de nous placer dans un régime de fluence pour lequel ces phénomènes sont négligeables.

Les phénomènes non-linéaires susceptibles d'apparaître durant l'ablation en régime femtoseconde sont présentés dans le rapport d'HDR de J. Kasparian [120] notamment. Ils provoquent en particulier une émission polychromatique comme présenté Figure 34. Cette émission est observable après le point focal. Dans la Figure 34 (a) est présentée l'émission rétrodiffusée par le plasma [120] (avec un angle de 179 °), tandis que la Figure 34 (b) présente l'émission que nous avons pu observer après le point focal sur écran blanc, après avoir retiré le miroir 3 dans notre montage (Cf. Figure 33).

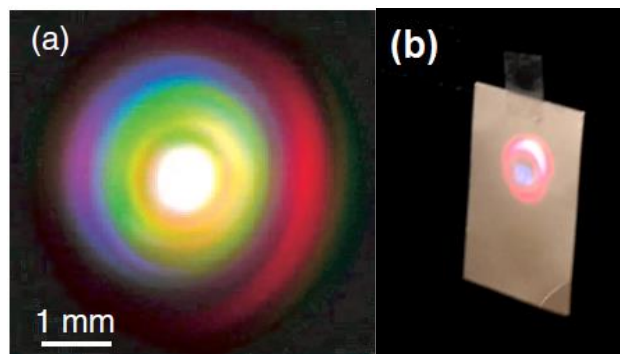


Figure 34 : (a) Emission polychromatique rétrodiffusée (avec un angle de 179 °) visualisée sur un écran [120] ; (b) Emission observée expérimentalement avec le laser femtoseconde à 800 nm et une énergie du laser de 2.8 mJ.

Nous avons donc utilisé ce phénomène d'émission polychromatique afin d'évaluer qualitativement la fluence laser à partir de laquelle ces phénomènes non linéaires commencent à être négligeables. Nous avons donc effectué des tirs laser avec différentes énergies en partant de l'énergie maximale (2.8 mJ) jusqu'à ne plus observer cette émission sur l'écran. Les énergies sélectionnées sont 2.8 mJ, 1.44 mJ et 1 mJ correspondant à une fluence de 155 J/cm², 80 J/cm² et 55 J/cm² respectivement.

Comme nous l'observons sur la Figure 34 (b), cette émission est très importante avec une fluence de 155 J/cm². Elle est faiblement visible à 80 J/cm² et n'est plus visible à 55 J/cm².

C'est la raison pour laquelle nous avons **sélectionné une fluence de 55 J/cm²** pour effectuer les analyses en régime femtoseconde et nanoseconde. Bien que l'émission polychromatique ne soit plus observable à cette fluence, il faut toutefois noter que les phénomènes d'optique non linéaires sont toujours bien présents mais dans une moindre mesure, comme présenté dans la publication de S. Klimentov et al. [119]. Dans cette publication les auteurs ont déterminé la proportion de l'impulsion laser transmise après le point focal pour des conditions identiques aux nôtres. Les auteurs ont utilisé un laser titane : saphir à 800 nm, avec une durée d'impulsion de 120 fs, délivrant un faisceau gaussien et le tout sous air ambiant.

D'après leurs résultats, **95 % de l'impulsion devrait être transmise** pour une fluence comprise **entre 50 J/cm² à 60 J/cm²**, ce qui nous conforte dans la **fluence sélectionnée de 55 ± 5 J/cm²**.

II.4.c. Etude des cratères d'ablation

A la suite des mesures réalisées sur les pastilles de carbonate de lithium en régime nanoseconde et femtoseconde, les cratères ont été analysés avec un microscope optique. Les cratères étudiés ont été produits avec une fluence déposée de 55 J/cm² et pour différents nombres de tirs par cratère : 10, 20, 30, 40, 50 et 70 tirs/cratère. L'objectif est tout d'abord de comparer les cratères formés entre l'ablation en régime nanoseconde et en régime femtoseconde avec une fluence de 55 J/cm². Il s'agit ensuite d'évaluer le nombre de tirs par cratère à ne pas dépasser afin d'obtenir un rapport d'aspect inférieur à 1 et ainsi d'éviter un éventuel phénomène de confinement du plasma qui pourrait nuire à sa répétabilité et donc à l'analyse LIBRIS.

Nous avons analysé des séries de 6 cratères pour chaque condition expérimentale, afin d'obtenir une valeur moyenne avec une incertitude associée (avec un intervalle de confiance de 95 %) permettant d'évaluer la répétabilité de la mesure.

Dans la Figure 35, nous présentons les images réalisées au microscope optique pour des cratères avec 70, 30 et 10 tirs/cratère.

Etude du diamètre des cratères

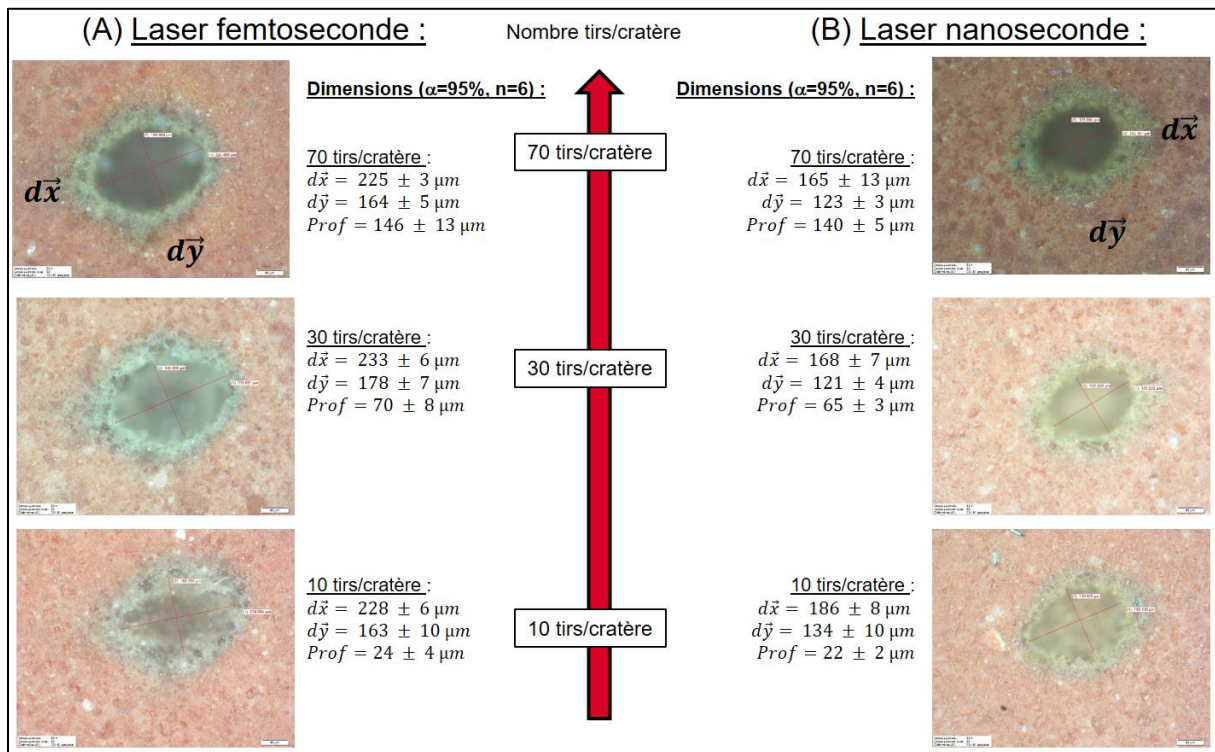


Figure 35 : Images réalisées au microscope optique pour un grossissement de 50 (chaque pixel correspond à $0.225 \mu\text{m}$). Chaque image est focalisée à la surface des cratères produits avec un laser IR à 800 nm et une fluence de 55.3 J/cm^2 , pour différents nombres de tirs par cratère : 70 tirs/cratère pour la première ligne, 30 tirs/cratère pour la seconde et 10 tirs/cratère pour la troisième. Cratères réalisés en régime d'ablation : (A) femtoseconde (à gauche) ; (B) nanoseconde (à droite). Dans chaque condition sont fournis la profondeur et le diamètre à la surface selon les directions en \bar{x} et en \bar{y} des cratères.

Les cratères réalisés en régime femtoseconde et nanoseconde sont présentés Figure 35. Les cratères ont des diamètres en surface légèrement plus faibles en régime nanoseconde que femtoseconde. On observe en outre une différence relative des diamètres en \bar{x} et \bar{y} de $26 \pm 1 \%$ et $28 \pm 2 \%$ respectivement, entre le régime nanoseconde et femtoseconde (Cf. Figure 35).

Cette asymétrie s'explique par le fait que le laser étant également utilisé pour une autre expérimentation, une partie du faisceau est coupée dans la partie correspondant à ce dispositif expérimental et n'a pu être modifiée. Ainsi la zone manquante du faisceau laser provoque une différence de diamètre en surface entre les directions \bar{x} et \bar{y} de 26% que ce soit en régime nanoseconde ou femtoseconde. Pour la suite les diamètres présentés seront la moyenne entre le diamètre en \bar{x} et le diamètre en \bar{y} .

La différence des diamètres en surface de l'échantillon entre les deux régimes d'ablation s'explique par deux phénomènes. Le premier phénomène est le fait que le diamètre d'ablation serait plus important en régime femtoseconde qu'en régime nanoseconde pour une fluence identique. Cela provient du seuil d'ablation du matériau en fluence qui est plus faible en régime femtoseconde, ainsi pour un profil radial du faisceau identique entre les deux régimes d'ablation le diamètre pour lequel la fluence est supérieure au seuil d'ablation du matériau serait plus élevée en régime femtoseconde. Le deuxième phénomène est la forme et l'expansion du plasma. D'après la publication de M. Boueri et al. [121], le plasma formé avec un laser nanoseconde à une longueur d'onde IR a une forme allongée du fait qu'une partie du laser est absorbée par le panache d'ablation, son expansion est donc plus importante en \bar{z} . Tandis qu'en régime femtoseconde le plasma formé est hémisphérique et son expansion est

isotrope. Ces deux phénomènes produiraient un diamètre en surface plus important en régime femtoseconde qu'en régime nanoseconde. De plus ces deux phénomènes expliqueraient pourquoi le diamètre en surface est plus important que le diamètre du laser d'ablation [122].

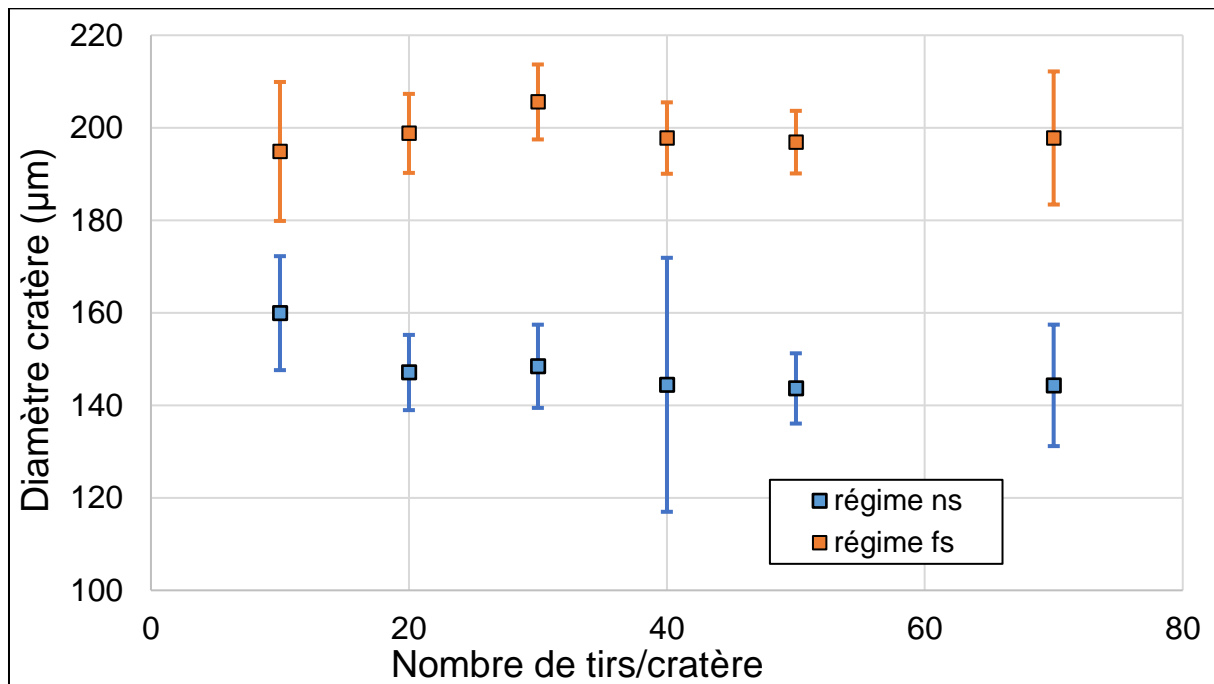


Figure 36 : Diamètres moyen en surface des cratères en fonction du nombre de tirs, en régime : nanoseconde (carrés bleus) ; femtoseconde (carrés oranges). Mesures réalisées avec un microscope optique avec un grossissement de 50.

Par ailleurs, nous observons que le diamètre en surface des cratères en régime nanoseconde et femtoseconde reste constant avec le nombre de tirs, autour de $148 \pm 7 \mu\text{m}$ et $199 \pm 4 \mu\text{m}$ respectivement (Figure 36). Cette observation est cohérente avec la littérature [111], [123]. Etant donné que le diamètre du cratère en surface est produit par le plasma formé suite au premier tir, durant les tirs suivants les plasmas produits ne présentant pas un diamètre significativement plus important que le premier, le diamètre en surface ne varie donc pas avec le nombre de tirs, du moins dans la limite de 70 tirs dans nos conditions.

Etude de la profondeur des cratères

Après avoir comparé les diamètres des cratères à la surface pour les deux régimes d'ablation (nanoseconde et femtoseconde), nous allons maintenant voir la profondeur des cratères en fonction du nombre de tirs appliqués. Nous avons estimé la profondeur des cratères avec le microscope optique, en utilisant le grossissement le plus élevé possible afin d'obtenir la profondeur de champ la plus faible et donc la meilleure précision, tout en observant la totalité du cratère. La profondeur est ainsi déterminée par différence de mise au point entre la surface de l'échantillon (Cf. Figure 35) et le fond du cratère, avec une précision d'environ $\pm 0.5 \mu\text{m}$, ce qui est bien moins précis que les analyses au profilomètre optique mais s'avère suffisant pour cette étude.

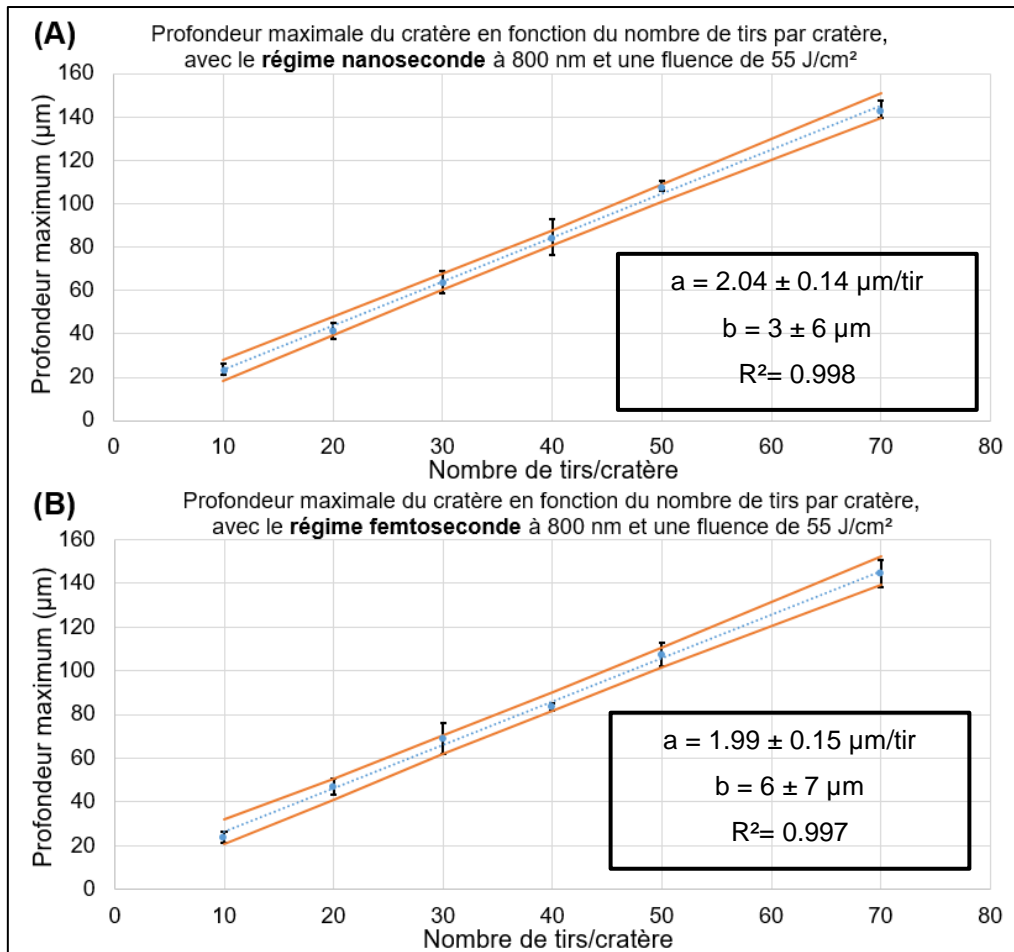


Figure 37 : Profondeur maximale du cratère en fonction du nombre de tirs appliqués avec un laser à 800 nm et une fluence de 55 J/cm², en régime : (A) nanoseconde (10 ns) ; (B) femtoseconde (100 fs). Avec la droite de régression linéaire (droite bleue en pointillés), les bandes de prédiction pour un intervalle de confiance de 95 % et 6 répétitions (courbes oranges).

La profondeur maximale des cratères en fonction du nombre de tirs appliqués en régime nanoseconde et femtoseconde est présentée Figure 37 (A) et (B) respectivement. On observe qu'elle varie linéairement avec le nombre de tirs par cratère dans les deux régimes d'ablation, avec des coefficients de détermination très proches de 1. On observe également que la profondeur d'ablation par tir est identique entre l'ablation en régime nanoseconde et femtoseconde ($2.04 \pm 0.14 \mu\text{m/tir}$ et $1.99 \pm 0.15 \mu\text{m/tir}$ respectivement). De surcroît, on observe que la profondeur d'ablation est presque deux fois plus faible que dans le cas d'ablation avec une fluence de 186 J/cm² avec le laser nanoseconde à 1064 nm qui est de $3.7 \pm 0.2 \mu\text{m/tir}$ (Cf. partie II.3.b).

Le rapport d'aspect atteint la valeur limite à 70 tirs/cratère en régime nanoseconde (0.99 ± 0.09) et n'atteint pas la valeur limite en régime femtoseconde (0.75 ± 0.11 à 70 tirs/cratère). D'après ce critère il ne faut donc pas dépasser les 70 tirs/cratère pour effectuer nos analyses.

Etant donné que dans la partie suivante nous travaillons avec 40 tirs/cratère, nous avons estimé la masse ablatée dans les deux régimes d'ablation pour 40 tirs. En prenant une masse volumique du carbonate de lithium de 2.11 g/cm^3 et en considérant une forme conique avec une base elliptique de diamètres $d\vec{x}$ et $d\vec{y}$, nous estimons la masse ablatée pour 40 tirs/cratère à $3.8 \pm 0.7 \mu\text{g}$ et $7.1 \pm 0.3 \mu\text{g}$ en régime nanoseconde et femtoseconde respectivement. On en déduit que le régime femtoseconde ablate une quantité de matière presque deux fois plus importante.

II.4.d. Evolution temporelle de la raie de Li I à 670.7 nm

Dans cette partie nous allons étudier le comportement temporel de la raie résonante du lithium à 670.7 nm en régime d'ablation femtoseconde et nanoseconde à 800 nm et sous air ambiant. Comme nous l'avons précédemment mentionné, la durée d'impulsion a une influence majeure sur les caractéristiques du plasma formé. Un plasma formé en régime nanoseconde est généralement plus chaud qu'en régime femtoseconde [26] et présente généralement une cinétique plus lente [28], [29].

II.4.d.1. Cinétique de la raie de Li I à 670.7 nm en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde

Après avoir déterminé la fluence de travail à $55 \pm 5 \text{ J/cm}^2$ (soit une énergie d'ablation de 1 mJ), nous allons maintenant étudier le comportement de la raie de Li I à 670.7 nm en régime nanoseconde (10 ns) et femtoseconde (100 fs) en fonction du délai. Pour cela nous avons sélectionné des délais de : 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, et 6000 ns et fixé la largeur de porte à la moitié du délai, comme représenté Figure 38 (A) et (B) pour le régime nanoseconde et femtoseconde respectivement.

L'analyse de chaque délai a été répétée 16 fois, les spectres sont moyennés par série de 4, aboutissant à 4 répétitions et chaque spectre brut est l'accumulation de 40 tirs/cratère. Dans cette partie les valeurs fournies sont donc la moyenne des 4 répétitions, les barres d'erreur horizontales représentent la fenêtre temporelle de mesure (égale à la moitié du délai) et les barres d'erreur verticales représentent l'incertitude élargie avec un intervalle de confiance de 95 %.

Dans cette partie nous allons tout d'abord évaluer les paramètres de la raie déduits de la courbe d'ajustement (les largeurs spectrales de la raie d'émission et du creux d'absorption et l'intensité d'émission) au cours du temps. Enfin, nous présenterons la stratégie employée afin de sélectionner les fenêtres temporelles qui seront utilisées pour les analyses LIBRIS en régime nanoseconde et femtoseconde qui seront présentées dans le chapitre III.

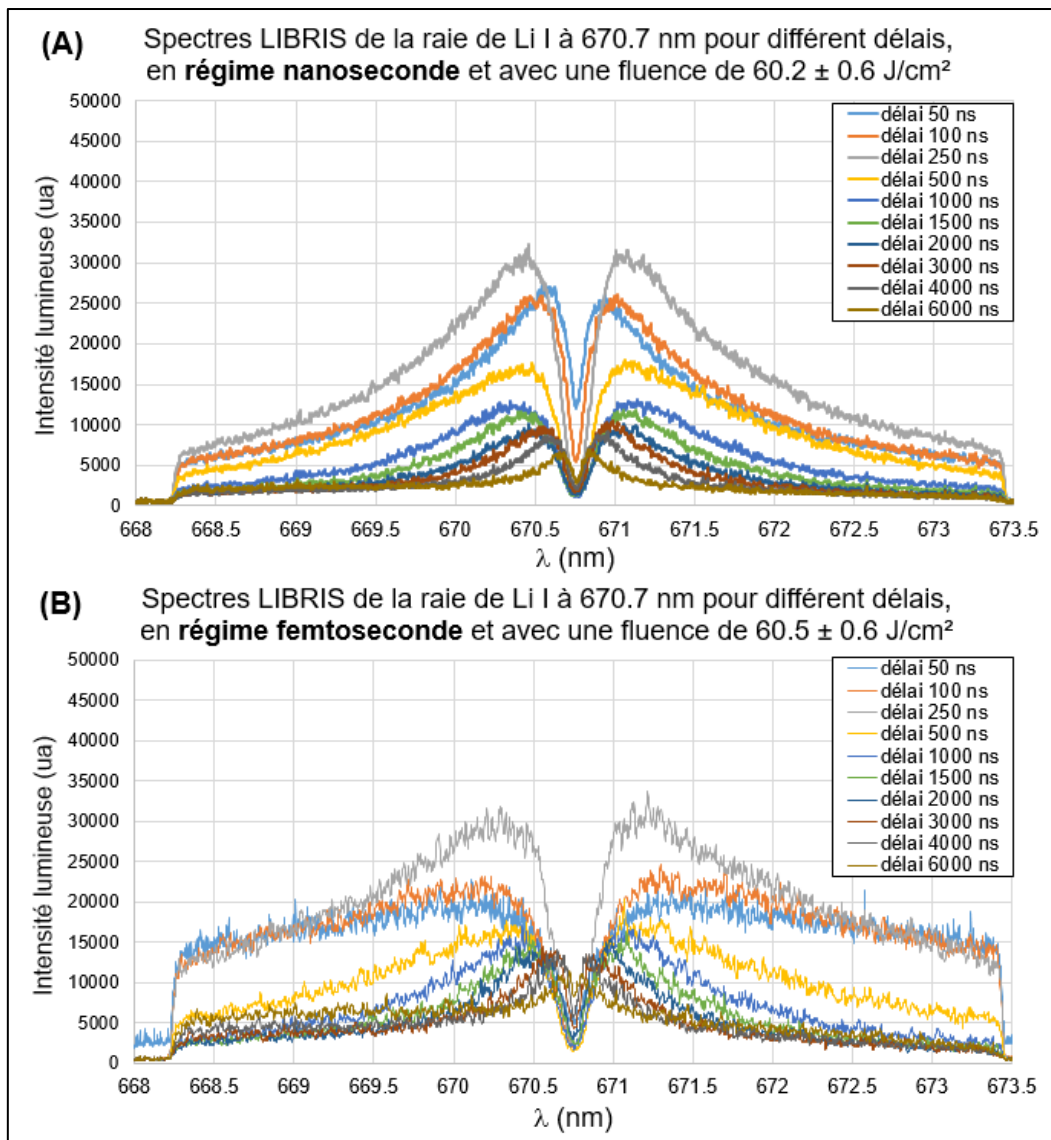


Figure 38 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm pour différents délais, en régime : (A) nanoseconde ; (B) femtoseconde. Chaque spectre est la moyenne de 16 spectres obtenus suite à l'accumulation de 40 tirs/cratère. Chaque ablation est réalisée à une fluence de $60.2 \pm 0.6 \text{ J/cm}^2$ (1.086 mJ) et un gain de 190 en régime nanoseconde et une fluence de $60.5 \pm 0.6 \text{ J/cm}^2$ (1.095 mJ) et un gain de 240 en régime femtoseconde.

Les spectres LIBRIS en régime nanoseconde et femtoseconde sont présentés Figure 38 (A) et (B) respectivement. On observe tout d'abord que la raie est renversée dans les deux régimes et pour l'ensemble des délais étudiés. De plus, le creux d'absorption reste toujours important avec un coefficient de transmission au centre du creux n'excédant pas les 40 % en régime nanoseconde et les 30 % en régime femtoseconde (Cf. Figure 41).

On observe que le rapport signal sur bruit est nettement plus important en régime nanoseconde qu'en régime femtoseconde (avec un rapport S/B maximal de 42 ± 5 à 250 ns de délai en régime nanoseconde et de 26 ± 2 à 50 ns de délai en régime femtoseconde, Cf. Figure 42), ce qui peut s'expliquer par une émission et une température plus élevée dans le premier cas, ce qui est fréquemment observé dans la littérature [26], [124].

Evolution de l'intensité et de la largeur de la raie d'émission et du creux d'absorption

Dans la Figure 39 sont présentées la LTMH et l'amplitude de la raie d'émission obtenues grâce aux courbes d'ajustement pour les deux régimes d'ablation en fonction du délai. Pour rappel la largeur spectrale de la raie d'émission informe sur l'évolution de la densité électronique du plasma au cœur. Tandis que la largeur spectrale du creux d'absorption et l'épaisseur optique du milieu informe sur la densité électronique à la périphérie du plasma.

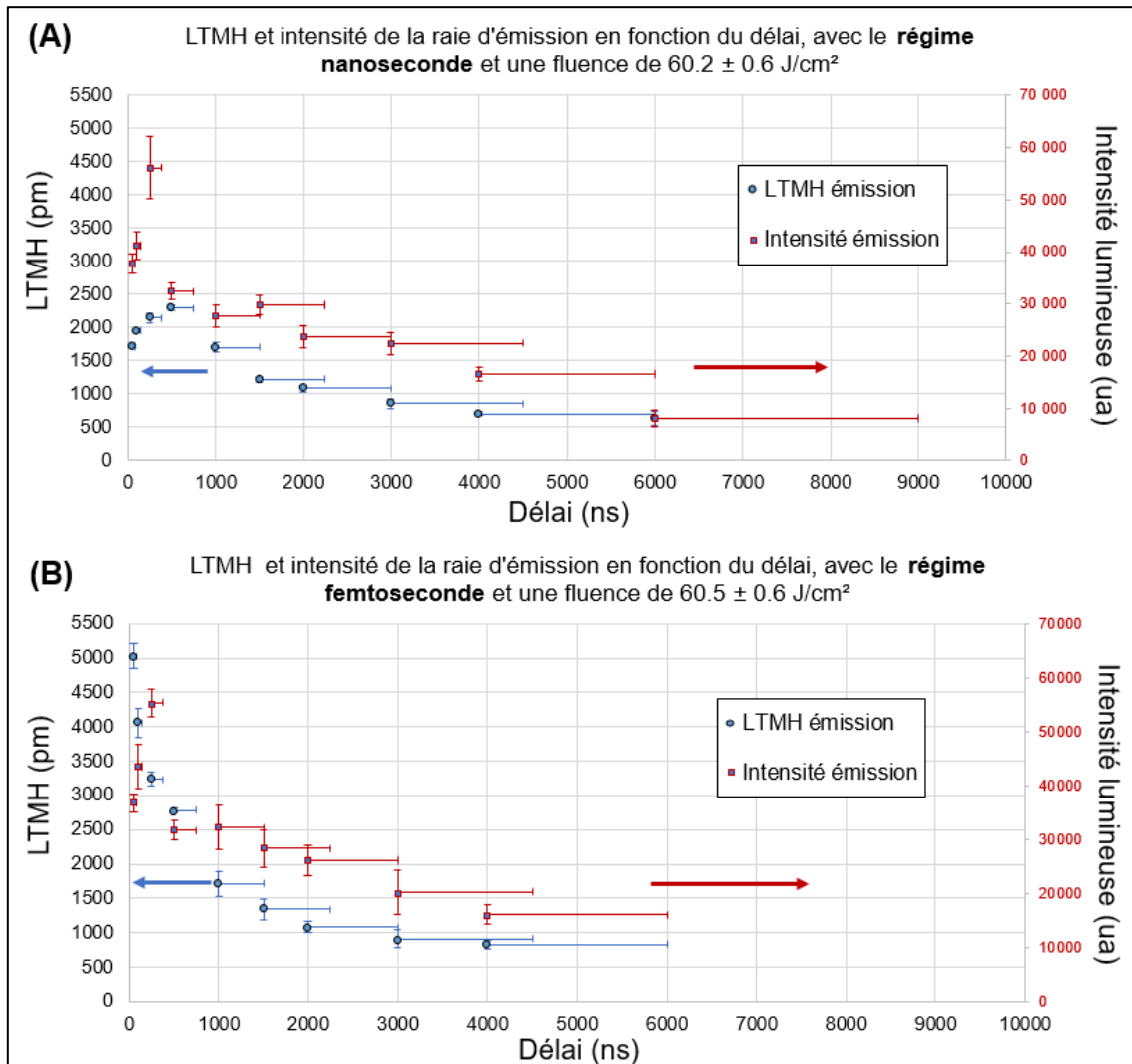


Figure 39 : Sur l'axe de gauche : largeur totale à mi-hauteur (LTMH) des raies d'émission (ronds bleus) en fonction du délai. Sur l'axe de droite : intensité de la raie d'émission (points carrés avec fond bleus et bordures rouges). (A) En régime nanoseconde ; (B) En régime femtoseconde.

Pour l'amplitude de la raie d'émission en régime nanoseconde, nous observons une augmentation de 49 % entre 50 ns et 250 ns de délai. Au-delà de 250 ns, l'intensité lumineuse diminue avec le délai. On observe une diminution de 71 % de 250 ns à 4 μs . En régime femtoseconde, nous observons la même variation de l'intensité de la raie d'émission. Elle augmente (de 51 %) de 50 ns jusqu'à 250 ns de délai, au-delà l'intensité de la raie d'émission diminue avec le délai. Cette augmentation de l'intensité lumineuse à court délai s'explique par la diminution de la température au cœur du plasma, qui d'après la loi de Saha (Equation I.19) aboutit à des recombinaisons ioniques ce qui provoque l'augmentation de la proportion de lithium sous forme neutre. Une fois que l'ensemble des atomes de l'élément sont sous forme neutre, l'intensité lumineuse de la raie diminue avec la température et donc le délai. Ce phénomène est expliqué dans le manuscrit de thèse de R. Saad [60] ainsi que dans la

publication de J. Hermann et al. [51]. Par ailleurs, ces observations ont été effectuées dans la publication de X. Zeng et al. [125] durant l'analyse de silicium avec un laser nanoseconde à 266 nm et un laser femtoseconde à 800 nm. Les auteurs observent une augmentation de l'intensité en régime nanoseconde à très court délai.

Evolution des largeurs d'émission et d'absorption en régime nanoseconde

En régime nanoseconde, présenté Figure 39 (A), nous observons que la LTMH de la raie d'émission augmente à court délai. Pour un délai de 50 ns elle est de 1717 ± 24 pm et augmente de 34 % à 500 ns. Au-delà de 500 ns, la largeur spectrale de la raie d'émission diminue avec le délai, jusqu'à atteindre 702 ± 34 pm à 4 μ s de délai (soit 70 % de diminution). Dans la littérature aucune augmentation de la densité électronique au cœur du plasma pour des délais équivalents n'a été observée [28], [29], [51], [66]. En effet, au même titre que la température, la densité électronique maximale est atteinte au bout quelques nanosecondes après l'impulsion laser comme cela est expliqué dans le manuscrit de thèse de G. Clair [126]. Nous attribuons cette augmentation de la largeur spectrale de la raie d'émission à un défaut d'ajustement qui ne permettrait pas, à court délai, de bien rendre compte du profil spectral de la raie, du fait d'un gradient en température et densité électronique du plasma trop important. Ainsi, les valeurs de largeur de la raie d'émission pour un délai compris entre 50 et 250 ns sont susceptibles d'être biaisées.

Pour le creux d'absorption, la largeur spectrale de cette raie augmente également au début (Cf. Figure 40). La LTMH passe de 89 ± 12 pm à 50 ns de délai à 356 ± 13 pm à 1.5 μ s de délai (soit une augmentation d'un facteur 4). Au-delà de 1.5 μ s, la LTMH du creux d'absorption diminue jusqu'à atteindre 146 ± 15 pm à un délai de 4 μ s (soit 59 % de diminution).

Cette augmentation de la LTMH du creux d'absorption en régime nanoseconde, s'explique par une augmentation rapide de l'épaisseur optique du milieu (Cf. Figure 41) et par une diminution de la densité électronique à la périphérie de 50 ns à 1.5 μ s de délai. Au-delà l'épaisseur optique et la densité électronique à la périphérie diminuant toutes deux, la LTMH du creux d'absorption diminue également.

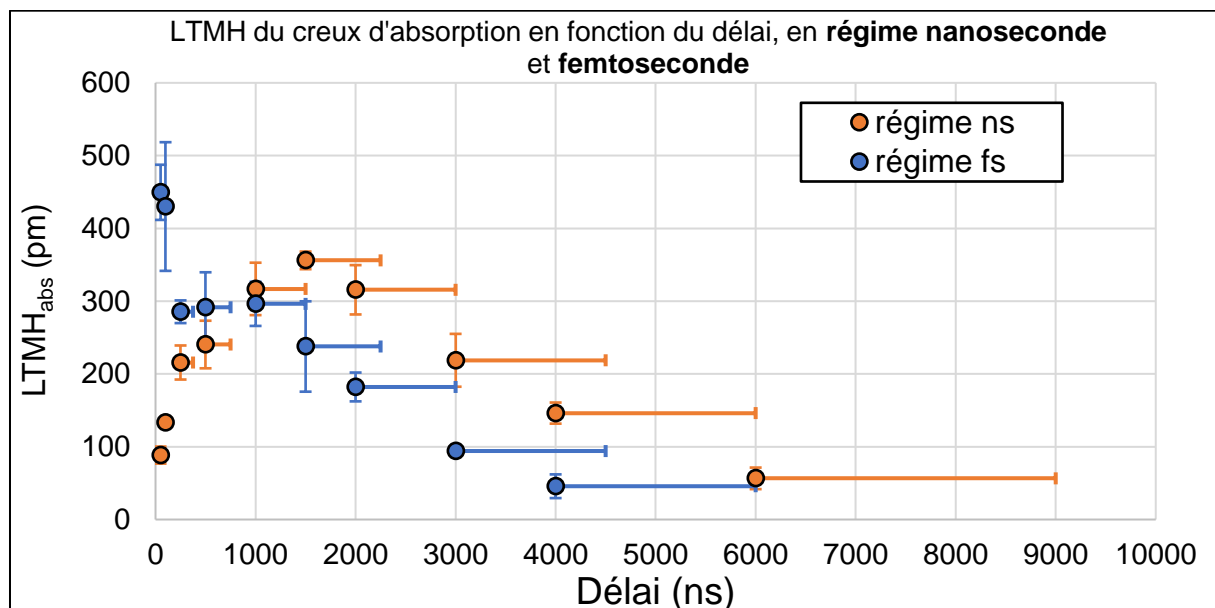


Figure 40 : Largeur totale à mi-hauteur (LTMH_{abs}) du creux d'absorption en fonction du délai, en régime : nanoseconde pour une fluence de 60.2 ± 0.6 J/cm² (ronds oranges) ; femtoseconde pour une fluence de 60.5 ± 0.6 J/cm² (ronds bleus).

Evolution des largeurs d'émission et d'absorption en régime femtoseconde

En régime femtoseconde, nous observons que la densité électronique au cœur du plasma est très élevée à court délai, ce qui est cohérent [125]. En effet, la largeur spectrale de la raie d'émission à 50 ns de délai est importante (5030 ± 190 pm), comme présenté Figure 39 (A). Puis la densité au cœur diminue dès 50 ns jusqu'à 4 μ s de délai, comme le montre la LTMH de la raie d'émission qui a diminué de 84 % à 4 μ s.

De plus, on observe que la LTMH du creux d'absorption est importante dès 50 ns (Cf. Figure 40) avec 450 ± 38 pm à ce délai. La LTMH du creux d'absorption diminue pour l'ensemble des délais jusqu'à atteindre 46 ± 17 pm à 4 μ s de délai, excepté de 250 ns à 1 μ s de délai où elle reste constante autour de 300 pm environ. En comparant l'évolution temporelle de la LTMH du creux d'absorption (Cf. Figure 40) et celle de l'épaisseur optique (Cf. Figure 41), on peut en déduire que la densité électronique à la périphérie du plasma diminue rapidement de 50 à 250 ns. En effet, on observe que la LTMH du creux d'absorption diminue rapidement malgré le fait que l'épaisseur optique augmente de façon importante dans le même temps. Au-delà de 250 ns de délai, la densité électronique diminuerait plus lentement du fait que l'épaisseur optique diminue.

Comparaison entre le régime nanoseconde et femtoseconde

Ainsi, en comparant la largeur spectrale de la raie d'émission à partir d'un délai de 500 ns, nous observons que la densité électronique au cœur du plasma est similaire entre les deux régimes d'ablation. Cette observation est cohérente avec les travaux de J. R. Freeman et al. [29] sur la comparaison de l'ablation d'échantillons métalliques avec un laser femtoseconde à 800 nm et nanoseconde à 1064 nm, pour une fluence de 76.4 J/cm² et sous air ambiant dans les deux cas. Les auteurs trouvent des densités électroniques similaires entre les régimes nanoseconde et femtoseconde. Cette observation a également été effectuée par X. Zeng et al. [125] dans une étude sur l'ablation d'un échantillon de silicium avec un laser nanoseconde à 266 nm et un laser femtoseconde à 800 nm. La densité électronique déterminée est similaire dans les deux cas, avec une décroissance légèrement plus rapide en régime femtoseconde.

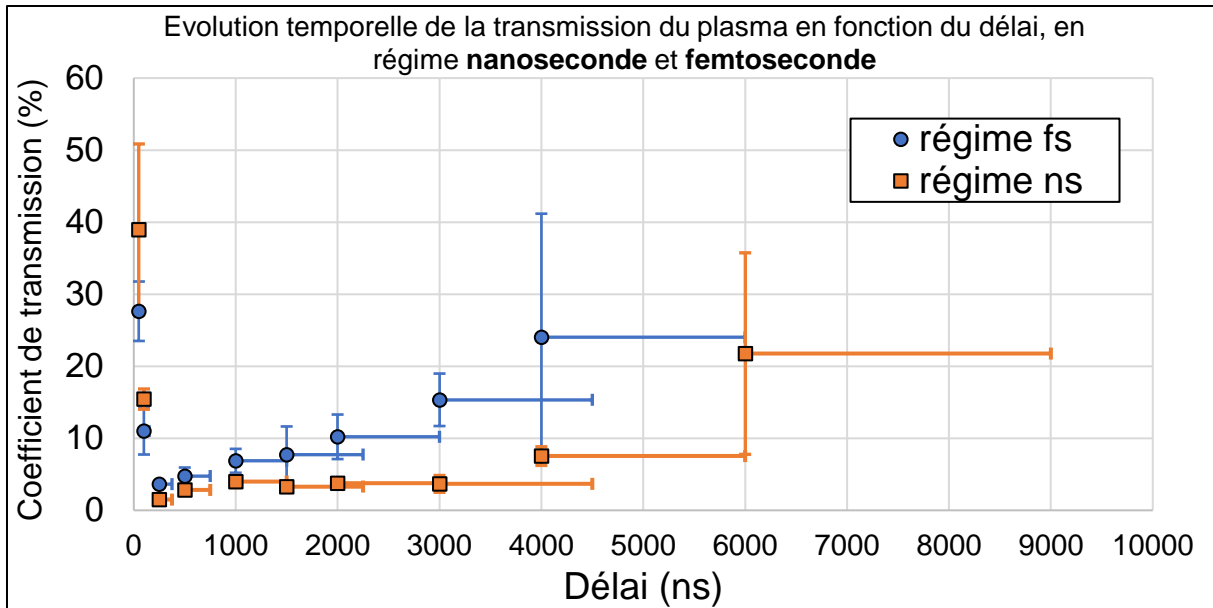


Figure 41 : Evolution temporelle de la transmission du plasma en fonction du délai, en régime nanoseconde (carrés oranges) et en régime femtoseconde (ronds bleus).

Le coefficient de transmission du plasma en fonction du délai, pour le régime nanoseconde et femtoseconde est présenté Figure 41. On observe que la transmission du plasma évolue de façon similaire entre les deux régimes d'ablation avec le délai.

A court délai le coefficient de transmission est relativement élevé pour les deux régimes, d'environ 35 % à 50 ns. Puis la transmission diminue avec le temps, ce qui indique que l'épaisseur optique du milieu augmente, jusqu'à atteindre la transmission minimale pour un délai de 250 ns. Cette augmentation de l'auto-absorption peut être attribuée à l'augmentation de la proportion de lithium sous forme neutre et dans le même temps à la diminution de la température, ces deux phénomènes vont aboutir à l'augmentation de la population d'atomes sur le niveau fondamental (n_1) favorisant de fait l'auto-absorption, comme le montre l'équation 1.5 (Cf. partie I.1.b). Au-delà de 250 ns de délai, la transmission du plasma augmente avec les deux régimes d'ablation, jusqu'à atteindre $15 \pm 4 \%$ à 3 μ s en régime femtoseconde et $7.5 \pm 1.3 \%$ à 4 μ s en régime nanoseconde. Les incertitudes importantes pour les derniers délais de mesures s'expliquent par le faible rapport signal sur bruit (Cf. Figure 42), ainsi que par un profil spectral complexe.

K A. Miloshevsky et al. [127] ont étudié l'expansion du plasma sur un échantillon d'aluminium produit par un laser femtoseconde à 800 nm sous argon avec une fluence de 11J/cm² et ont comparé les résultats avec une étude réalisée dans les mêmes conditions en régime nanoseconde [128]. Les auteurs observent que la densité d'espèces dans le plasma diminue avec le délai en régime femtoseconde et nanoseconde. De plus, la diminution de densité d'espèces est plus rapide en régime femtoseconde que nanoseconde.

Bien que nos analyses aient été effectuées sous air et non pas sous argon, la diminution de la densité d'espèces dans le plasma permet d'expliquer l'augmentation de la transmission à long délai, ce qui provoquerait la diminution de l'auto-absorption. De plus, la diminution de la densité d'espèces plus rapide en régime femtoseconde qu'en régime nanoseconde permet d'expliquer l'augmentation plus rapide du coefficient de transmission dans le premier cas.

Détermination des fenêtres temporelles optimales pour l'analyse LIBRIS

Afin d'optimiser les performances analytiques de la technique LIBRIS, notre choix est de privilégier une fenêtre temporelle pour laquelle la **largeur spectrale du creux d'absorption est faible** afin d'obtenir une bonne corrélation entre la longueur d'onde du creux d'absorption et l'abondance en ${}^6\text{Li}$, comme discuté dans la partie I.3.c.2 (Cf. Figure 21, P.62).

En régime nanoseconde (Cf. Figure 40), la LTMH du creux d'absorption est minimale à très court délai (50 et 100 ns) et à long délai (4 et 6 μs). Cependant, l'intensité lumineuse est bien évidemment plus importante à court délai du fait d'une température plus importante et est donc plus favorable à l'analyse.

En régime femtoseconde (Cf. Figure 40), la LTMH du creux d'absorption est la plus élevée à court délai et est minimale à long délai (3 et 4 μs). Cependant, l'intensité lumineuse étant faible du fait d'une température basse à long délai, les performances de l'analyse LIBRIS sont susceptibles d'en être dégradées.

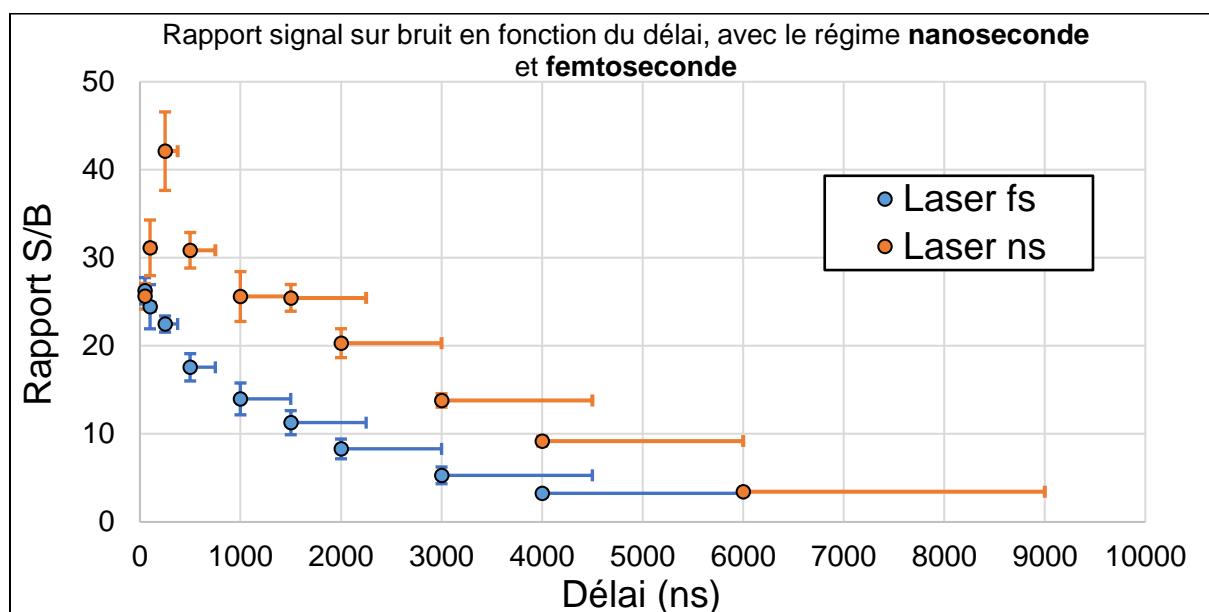


Figure 42 : Rapport signal sur bruit en fonction du délai, en régime nanoseconde avec un gain de 200 (ronds oranges) et femtoseconde avec un gain de 240 (ronds bleus).

Le rapport signal sur bruit présenté Figure 42, a été obtenu en effectuant le rapport de l'intensité de la raie d'émission et du bruit aléatoire pixel à pixel pour chacune des répétitions. Le bruit aléatoire a été déterminé sur une plage de 350 pixels pour une gamme spectrale allant de 668.408 à 669.373 nm (soit $\Delta\lambda = 0.965$ nm). Le bruit déterminé correspond à l'écart type des résidus obtenus suite à la réalisation d'une courbe de régression linéaire sur cette faible gamme spectrale. L'intensité de la raie d'émission a été déterminée à l'aide des courbes d'ajustement effectuées sur les 4 répliques pour chacun des délais.

Ainsi, on observe que le rapport S/B en régime nanoseconde augmente de 26 jusqu'à 42 pour un délai de 50 à 250 ns respectivement, puis diminue au-delà jusqu'à atteindre 9.2 pour un délai de 4 μs . Tandis qu'en régime femtoseconde le rapport S/B passe de 26 à 3 pour un délai de 50 ns et 4 μs respectivement. Ce qui confirme bien, le fait qu'un court délai est à privilégier d'après ce critère.

Divers facteurs sont donc susceptibles d'agir sur les performances analytiques de la méthode LIBRIS. Nous avons considéré la largeur spectrale (LTMH) du creux d'absorption, et la qualité du signal évaluée par le rapport signal sur bruit (S/B). En régime nanoseconde, les deux critères convergent pour les courts délais. Alors qu'en régime femtoseconde aucun délai ne permet de concilier le rapport signal sur bruit et la largeur spectrale du creux d'absorption. C'est la raison pour laquelle nous avons sélectionné un **délai de 100 ns en régime nanoseconde**. Tandis que pour le **régime femtoseconde**, nous avons sélectionné un **délai de 3 μ s**, qui permet d'obtenir une faible largeur spectrale du creux d'absorption. Nous avons également sélectionné en **régime nanoseconde un délai de 4 μ s** afin de pouvoir le **comparer** aux performances analytiques obtenues en régime femtoseconde.

II.4.d.2. Conclusion

Dans cette partie nous avons étudié l'évolution temporelle du profil spectral de la raie résonante de Li I à 670.7 nm en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde, afin d'observer l'influence de la durée d'impulsion mais également afin de déterminer une fenêtre temporelle d'analyse.

Nous avons en tout premier lieu sélectionné une fluence 55 ± 5 J/cm², fluence à partir de laquelle les phénomènes non-linéaires caractéristiques du régime femtoseconde sont négligeables, afin de pouvoir comparer fidèlement l'ablation en régime nanoseconde et femtoseconde. Par la suite nous avons étudié les cratères produits sur les pastilles de carbonate de lithium dans les deux régimes d'ablation et nous avons constaté que l'ablation en régime femtoseconde aboutit à des cratères de diamètre en surface plus important qu'en régime nanoseconde mais à une profondeur d'ablation tir à tir identique de 2 μ m/tir.

Nous avons étudié le profil spectral de la raie de Li I à 670.7 nm en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde à 800 nm sous air ambiant. Dans les deux cas, la raie de Li I à 670.7 nm est renversée pour l'ensemble des délais, et l'épaisseur optique est faible à court délai, avec un coefficient de transmission d'environ 35 %. Elle augmente rapidement jusqu'à atteindre son maximum à 250 ns de délai, avec une transmission du plasma d'environ 2 % dans les deux régimes. Cette observation est attribuée d'une part à l'augmentation de la proportion de lithium sous forme neutre et à la diminution de la température, phénomènes qui favorisent l'auto-absorption. Au-delà de 250 ns de délai nous observons que l'épaisseur optique diminue dans les deux cas, cependant la diminution est plus rapide en régime femtoseconde qu'en régime nanoseconde. Cette variation de l'auto-absorption pourrait être attribuée à une diminution de la densité d'espèces en périphérie, qui a pour conséquence de diminuer le nombre d'atomes susceptibles d'absorber le rayonnement provenant du cœur.

Enfin, nous avons étudié l'évolution temporelle du creux d'absorption en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde. En régime nanoseconde, la largeur spectrale du creux d'absorption est faible à court délai (89 ± 12 pm à 50 ns), puis augmente jusqu'à atteindre son maximum à 1.5 μ s (soit 356 ± 13 pm). Au-delà la largeur spectrale diminue avec le délai jusqu'à atteindre 57 ± 15 pm à 6 μ s. En régime femtoseconde, la largeur spectrale du creux d'absorption est plus élevée à court délai (450 ± 38 pm à 50 ns) et diminue avec le temps jusqu'à atteindre 46 ± 17 pm à 4 μ s de délai. L'augmentation de la LTMH du creux d'absorption en régime nanoseconde s'explique par la forte augmentation de l'épaisseur optique de la raie. En régime femtoseconde, d'après les évolutions temporelles de la LTMH du creux d'absorption et de l'épaisseur optique de la raie, la densité électronique en périphérie diminuerait rapidement jusqu'à 250 ns de délai, puis diminuerait de façon plus modérée au-delà. Dans le

cas des deux régimes d'ablations la densité électronique à la périphérie du plasma diminue avec le délai.

D'un point de vue analytique, nous avons retenu deux critères pour optimiser la fenêtre temporelle de l'analyse LIBRIS : la largeur totale à mi-hauteur (LTMH) du creux d'absorption et le rapport signal sur bruit (S/B).

En régime nanoseconde, ces deux indicateurs convergent vers une analyse à court délai. En revanche en régime femtoseconde, la LTMH du creux d'absorption indique que les délais longs sont à privilégier, tandis que d'après le rapport signal sur bruit (S/B) il est préférable de sélectionner un court délai. C'est la raison pour laquelle nous avons sélectionné un **délai de 100 ns en régime nanoseconde**. Tandis que pour le **régime femtoseconde**, nous avons privilégié la largeur spectrale en sélectionnant un **délai de 3 μ s**. Nous avons également sélectionné en **régime nanoseconde un délai de 4 μ s** afin de pouvoir le **comparer** aux performances analytiques obtenues en régime femtoseconde.

II.5. Dérive spectrale du spectromètre

Grâce à la réalisation de courbes d'ajustement présentées dans la partie II.2, nous avons pu observer l'évolution temporelle de diverses caractéristiques d'intérêt de la raie renversée dans les différentes conditions expérimentales et notamment les largeurs spectrales de la raie d'émission et du creux d'absorption. Cependant, il reste une grandeur fournie par les courbes d'ajustement que nous n'avons pas utilisée. Il s'agit de la longueur d'onde centrale (λ_0) des raies d'émission et d'auto-absorption et nous allons en voir la raison dans cette partie.

II.5.a. Mise en évidence d'une dérive thermique

Dans le cas de l'analyse LIBRIS la longueur d'onde du minimum du creux d'absorption est utilisée dans le but de déterminer l'abondance en ${}^6\text{Li}$. La variation maximale de la longueur d'onde quand l'abondance en ${}^6\text{Li}$ varie de 0 à 100 % est égale à 15.8 ± 0.3 pm (le décalage isotopique de la raie du lithium). Ainsi cette méthode nécessite la détermination précise de la longueur d'onde du creux d'absorption, ce qui justifie l'utilisation des courbes d'ajustement présentées dans la partie II.2 permettant d'obtenir une précision de **± 0.3 pm** sur la longueur d'onde (λ_0).

Cependant, la mesure d'une lampe de référence (dans notre cas une lampe à cathode creuse de lithium) au cours des diverses analyses a permis de mettre en évidence une variation en longueur d'onde au cours du temps, présentée Figure 43.

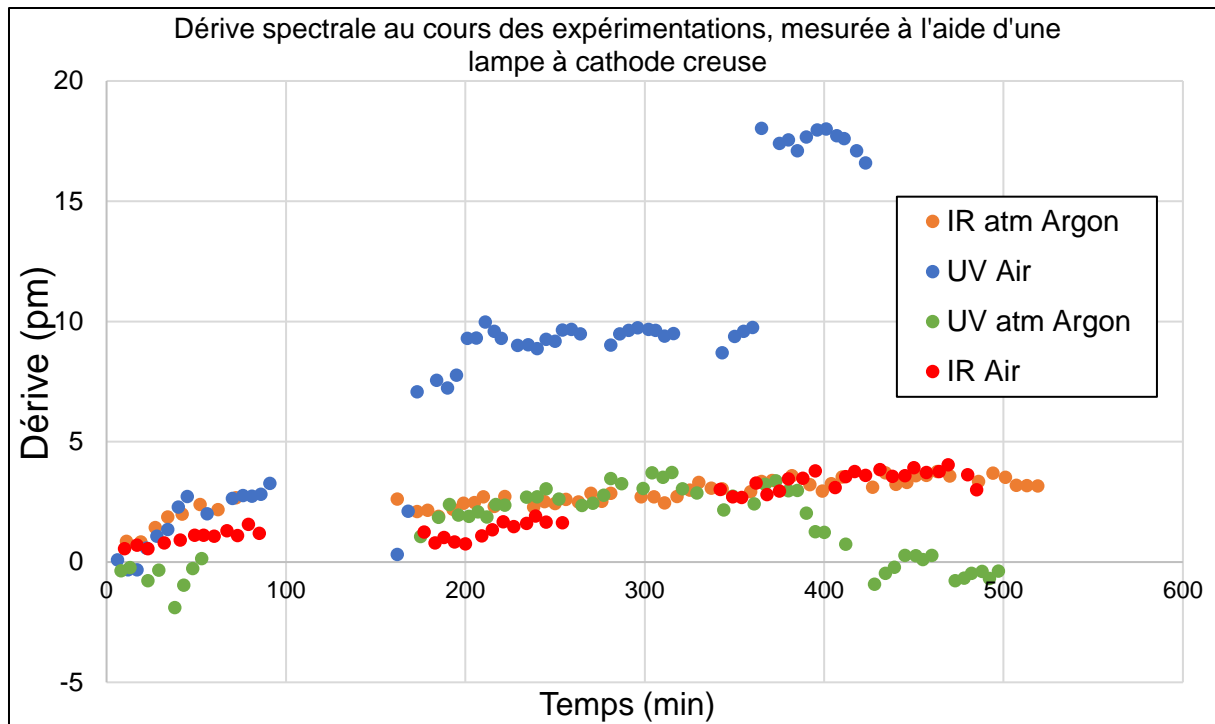


Figure 43 : Dérives spectrales obtenues durant les expérimentations, mesurées avec une lampe à cathode creuse de lithium.

La variation en longueur d'onde par rapport à la première mesure de la lampe de référence durant une expérimentation, appelée la dérive spectrale, est présentée Figure 43 pour différentes séries d'analyses. On observe que la dérive est irrégulière et peut aller jusqu'à 18 pm (soit 114 % du décalage isotopique), malgré des mesures effectuées dans une **pièce thermostatée à $T = 21.0 \pm 0.5$ °C au niveau du spectromètre**. Nous attribuons cette dérive à de faibles variations localisées de la température sur les différents systèmes optiques du spectromètre.

Cette dérive, si elle n'est pas rigoureusement corrigée, induit des incertitudes de quantification très élevées. Ainsi, une variation de 1 pm correspond à une différence d'abondance en ${}^6\text{Li}$ de 6.3 % at., du fait que le décalage spectral maximal est de 15.8 pm.

C'est la raison pour laquelle nous avons développé une méthode de correction de la dérive. Cette méthode n'est pas détaillée dans ce manuscrit car elle doit prochainement faire l'objet d'un dépôt de brevet.

II.5.b. Efficacité de la méthode de correction

La Figure 44 présente la dérive spectrale au moment de chaque mesure LIBS ($\Delta\lambda$ (Exp-Th)) dans le cas de l'analyse avec le laser UV sous air, cas qui présente la dérive spectrale la plus importante. Dans le cas où la méthode de correction n'est pas utilisée les différences spectrales correspondent à la dérive spectrale présentée Figure 43 avec une valeur moyenne sur l'ensemble des mesures de 6.3 ± 3.8 pm, tandis que quand la méthode de correction est utilisée la différence spectrale est de -0.009 ± 0.25 pm. Les valeurs maximales et minimales sans correction de la dérive sont de 9.7 ± 0.6 pm et -0.3 ± 0.6 pm respectivement, et avec correction de la dérive de 0.49 ± 0.6 pm et de -0.56 ± 0.6 pm respectivement.

La valeur théorique correspond à la longueur d'onde de la première mesure de la lampe à cathode creuse de lithium pour la série d'analyse.

La méthode de correction spectrale permet donc bien d'atteindre une précision de mesure sub-picométrique de la longueur d'onde du creux d'absorption, ce qui permet d'envisager l'analyse LIBRIS du lithium avec de bonnes performances.

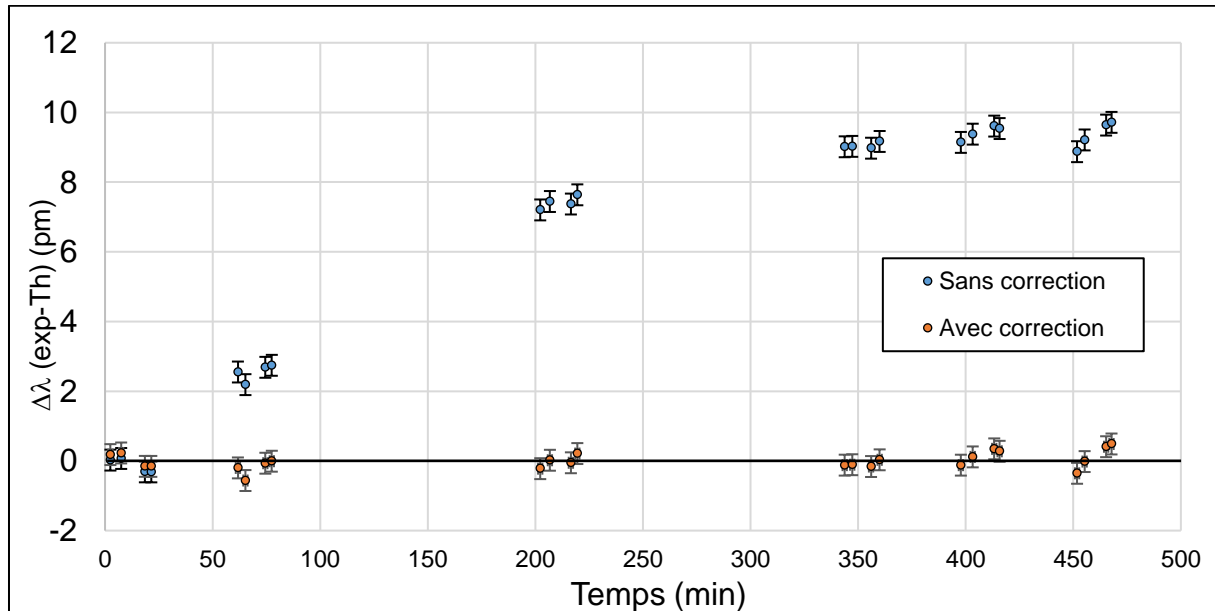


Figure 44 : Différence spectrale ($\Delta\lambda$) entre les valeurs expérimentales et théoriques d'une raie de lampe à cathode creuse mesurée durant l'analyse LIBS avec le laser UV sous air au cours du temps, **avec (ronds oranges) et sans (ronds bleus) correction de la dérive du spectromètre**. Les barres d'erreur verticales correspondent à l'incertitude estimée sur la détermination de la longueur d'onde par le biais de courbes d'ajustement ($\approx \pm 0.3$ pm).

Le chapitre suivant va porter sur le développement analytique de la méthode LIBRIS dans les conditions expérimentales étudiées dans ce chapitre. Les analyses réalisées seront corrigées de la dérive au cours du temps, ainsi les performances analytiques présentées ne dépendront pas de ce phénomène indésirable mais bien des conditions expérimentales étudiées.

Chapitre III : Analyse LIBRIS du lithium : aspects analytiques

Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé l'évolution temporelle de la raie résonante de Li I à 670.7 nm dans diverses conditions expérimentales, en déterminant l'épaisseur optique, la largeur de la raie d'émission et du creux d'absorption notamment. Dans ce chapitre, l'objectif est d'optimiser les performances analytiques en réalisant les analyses avec les fenêtres temporelles sélectionnées dans le chapitre II, pour les différentes conditions expérimentales. Les analyses ont donc été effectuées d'une part en régime nanoseconde à 266 et 1064 nm, sous air et sous argon, avec un délai de 1 μ s, d'autre part en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde à 800 nm sous air avec un délai variable. Dans l'ensemble des cas les largeurs de porte sont égales à la moitié du délai.

Etant donné la nature de l'analyse LIBRIS (étalonnage en longueur d'onde) et que nous connaissons avec précision les longueurs d'onde des raies du doublet du lithium 7 et du lithium 6, nous avons étudié la possibilité d'analyse sans étalons. Dans ce chapitre nous présenterons les limitations rencontrées.

Nous avons également étudié les effets de matrice avec la méthode LIBRIS et tenté de réaliser les analyses sans étalons avec des analyses complémentaires, ce qui s'avèrerait un atout majeur pour des analyses *in situ* ou en ligne. Dans cette optique, nous avons également étudié la faisabilité de l'analyse isotopique du lithium à plus basse concentration, ce qui permettrait d'augmenter le nombre d'applications potentielles de cette méthode.

Les développements analytiques présentés dans ce chapitre reposent sur la mesure d'échantillons de référence préparés spécifiquement et présentés dans la partie II.1. Dans la suite nous dénommerons ces pastilles « étalons ». L'analyse des étalons est systématiquement réalisée dans un ordre aléatoire, qui ne suit pas l'abondance isotopique des pastilles afin d'éviter d'éventuels artéfacts induits par la dérive spectrale. L'ordre d'analyse des étalons est le suivant : 7.5 % at., 80.0 % at., 49.8 % at., 95.5 % at., 20.0 % at.. De plus toutes les droites d'étalonnage dans ce chapitre sont présentées avec leurs hyperboles de prédiction associées, pour un intervalle de confiance de 95% et 4 répétitions.

III.1. Analyse en régime nanoseconde

Dans cette partie nous allons présenter l'analyse isotopique du lithium par la méthode LIBRIS en régime d'ablation nanoseconde dans les conditions expérimentales du chapitre précédent. Les paramètres expérimentaux étudiés sont donc la longueur d'onde du laser d'ablation (266 nm et 1064 nm, Cf. partie II.3.a) et la composition du gaz ambiant à pression atmosphérique (sous air ambiant et sous argon).

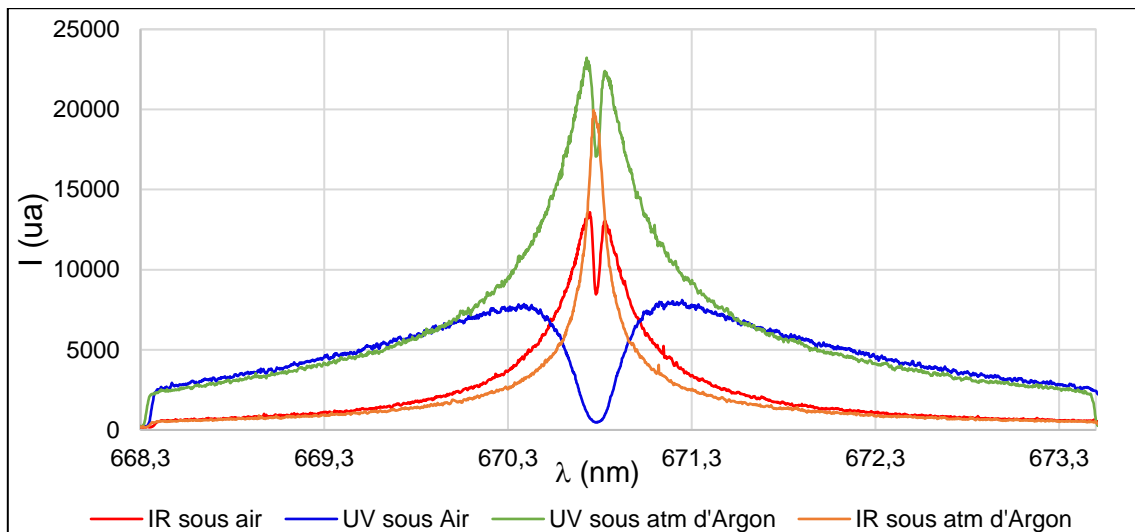
D'après les résultats obtenus dans la partie II.3.b, les analyse LIBRIS sont réalisées avec un délai de 1 μ s pour une largeur de porte de 500 ns, le gain de l'intensificateur est de 140 et la fluence d'analyse a été fixée à 186 ± 11 J/cm², pour les quatre conditions expérimentales. Pour chaque pastille sont obtenues 4 répétitions, chaque répétition est la moyenne de 25 spectres bruts et chaque spectre brut est l'accumulation de 10 tirs/cratère.

Les échantillons analysés ont été présentés dans la partie II.1.

III.1.a. Etude des performances analytiques en fonction des paramètres expérimentaux

Dans le but d'évaluer les performances analytiques de l'analyse LIBRIS dans les différentes conditions expérimentales étudiées, nous avons analysé cinq étalons d'isotopie en ${}^6\text{Li}$ distincte et connue (Cf. partie II.1.a). Pour chaque étalon nous avons réalisé 4 répétitions afin de tracer la droite d'étalonnage avec les bandes de prédiction associées, qui tiennent compte du nombre de répétitions (Cf. partie I.1.c.1), permettant ainsi d'évaluer l'incertitude relative de quantification à 50 % at. de ${}^6\text{Li}$, pour un intervalle de confiance de 95 %. C'est le critère que nous avons défini pour comparer les performances des différents étalonnages. A noter que l'incertitude relative de quantification déterminée tient compte de la fidélité ainsi que des éventuels biais de mesure des différents étalons.

Les analyses LIBRIS dans les quatre conditions expérimentales ont été réalisées deux fois à une année d'écart (que nous dénommerons « série 2018 » pour la première série et « série 2019 » pour la deuxième) et dans des conditions expérimentales analogues (avec le même opérateur, le même appareillage, les mêmes échantillons, les mêmes paramètres d'analyses...), afin d'estimer la reproductibilité des performances¹¹.



La Figure 45 présente les spectres de la raie de Li I à 670.7 nm obtenus avec le laser UV et IR, sous air ambiant et sous argon, pour une fluence de $186 \pm 11 \text{ J/cm}^2$ à la surface d'une pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3). Comme observé dans la partie II.3.d.1, les profils spectraux de la raie sont drastiquement différents entre chaque condition expérimentale, avec notamment le cas de l'analyse avec le laser IR sous argon qui ne présente pas de raie renversée, mais seulement auto-absorbée.

Il faut noter que dans ce dernier cas, la raie d'émission présente une faible largeur spectrale (avec une largeur totale à mi-hauteur d'environ 180 pm). Dans la suite de cette partie nous utiliserons donc la longueur d'onde de la raie d'émission pour l'analyse avec le laser IR sous argon.

¹¹ En réalité il s'agit plutôt de l'estimation de la **fidélité intermédiaire** d'après le livre de la CETAMA [43]

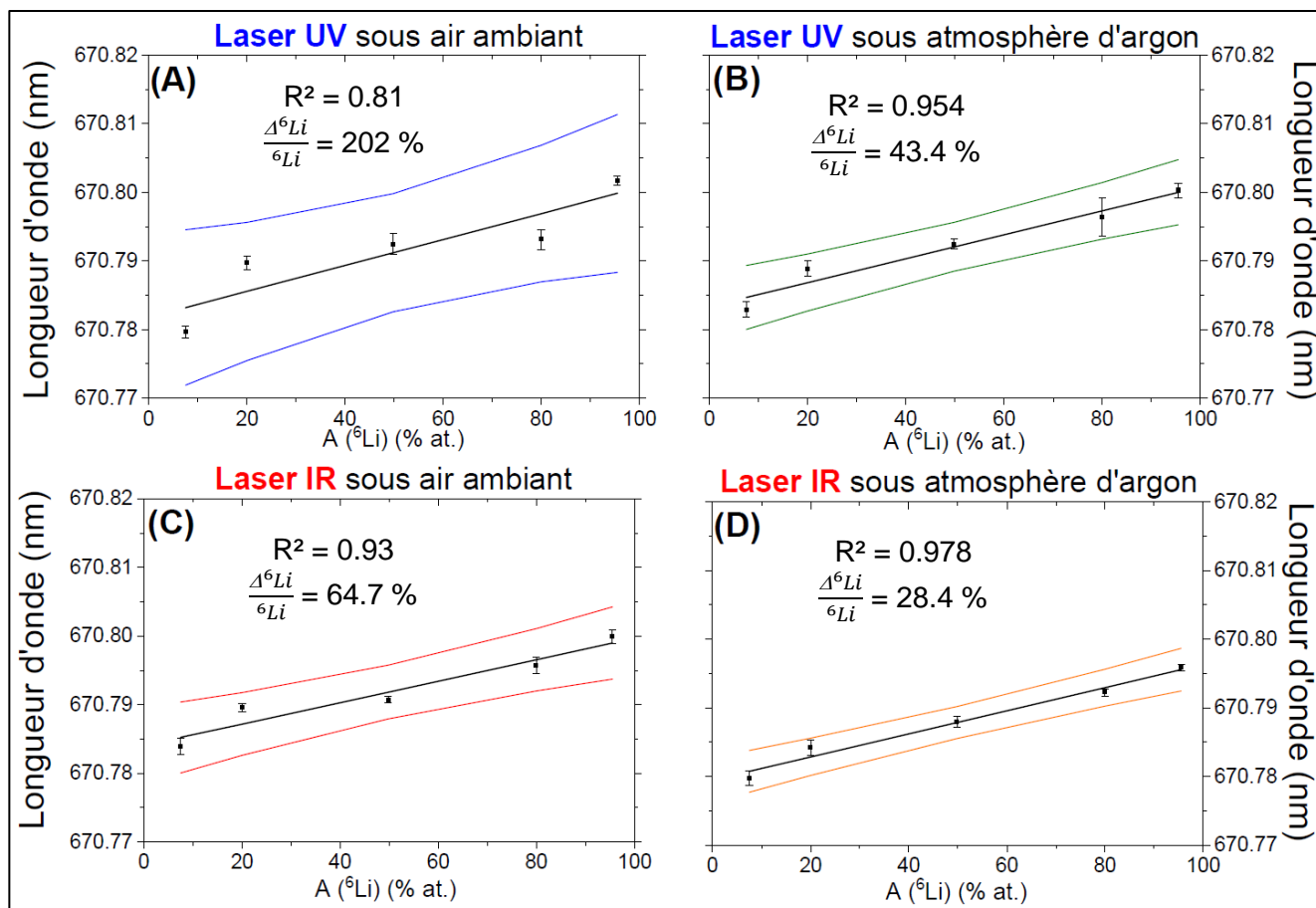


Figure 46 : Droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS (série 2019) avec les hyperboles de prédiction. Analyses réalisées sans correction de la dérive du spectromètre, avec : (A) le laser UV sous air ; (B) le laser UV sous argon ; (C) le laser IR sous air ; (D) le laser IR sous argon. Les graphiques présentent la longueur d'onde centrale du creux d'absorption (A-C) ou de la raie d'émission (D) en fonction de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ (noté $A({}^6\text{Li})$ (% at.)). Pour chaque droite d'étalonnage sont indiqués le coefficient de détermination (R^2) et l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$) correspondants.

Les droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS obtenues sans la correction de la dérive du spectromètre (Cf. partie II.5), présentées Figure 46, ont une mauvaise corrélation entre la longueur d'onde centrale et l'abondance en ${}^6\text{Li}$ comme en témoigne le coefficient de détermination (R^2) mais également l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$). En effet, le coefficient de détermination est compris entre 0.978 dans le meilleur des cas et 0.81 dans le pire. Par ailleurs, l'incertitude relative de quantification est supérieure à 25 %, dans les quatre conditions expérimentales. Dans le cas de l'analyse laser UV sous air elle atteint 202 %.

A l'inverse, les droites d'étalonnage obtenues avec la correction de la dérive du spectromètre, présentées Figure 47, ont une bien meilleure corrélation, avec un coefficient de détermination (R^2) compris entre 0.989 dans le pire des cas et 0.997 dans le meilleur. L'incertitude relative de quantification est inférieure à 25 % dans l'ensemble des conditions expérimentales et atteint 9.9 % dans le meilleur des cas (avec le laser IR sous air). Les droites d'étalonnage avec et sans correction, peuvent être mises en regard des dérives spectrales mesurées pour chaque condition expérimentale présentées Figure 43. On observe que la droite d'étalonnage avec l'incertitude relative la plus élevée ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}} = 202 \%$) obtenue avec le laser UV sous air correspond à la dérive la plus importante et que la droite d'étalonnage avec l'incertitude relative la plus

basse ($\frac{\Delta^6\text{Li}}{^6\text{Li}} = 28.4 \%$, sans correction de la dérive) correspond à la dérive qui reste la plus faible. Ces résultats démontrent bien l'influence néfaste de la dérive thermique du spectromètre sur les performances analytiques de la méthode LIBRIS, mais aussi l'efficacité de la méthode de correction de la dérive. A noter que nous effectuons les mêmes observations avec la première série d'analyse (« série 2018 »). Dans la suite de ce manuscrit, l'ensemble des droites d'étalonnage qui seront présentées seront corrigées de la dérive spectrale.

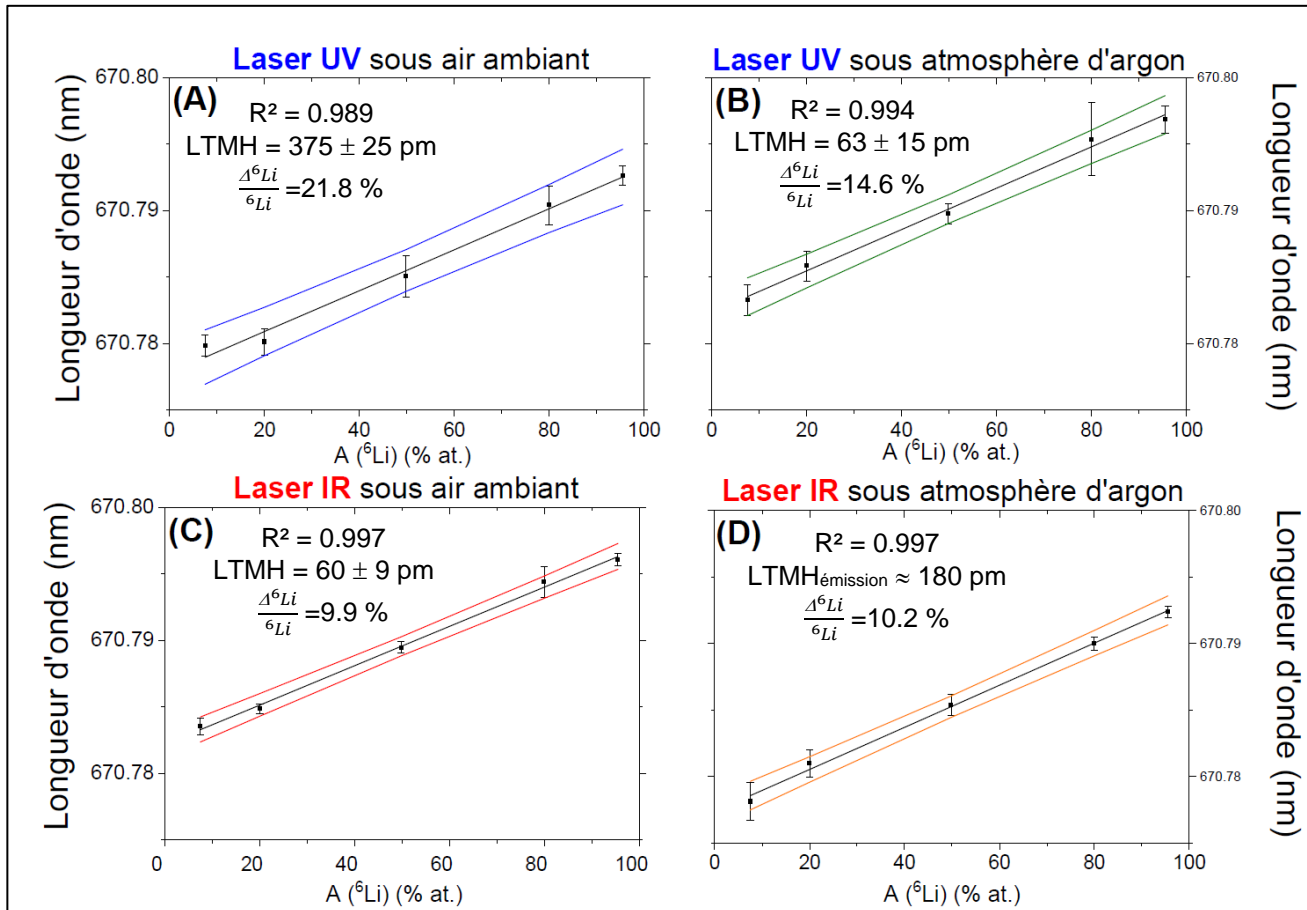


Figure 47 : Droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS (série 2019) avec les hyperboles de prédiction. Analyses réalisées **avec la correction de la dérive du spectromètre**, avec : (A) le laser UV sous air ; (B) le laser UV sous argon ; (C) le laser IR sous air ; (D) le laser IR sous argon. Les graphiques présentent la longueur d'onde centrale du creux d'auto-absorption ou d'émission en fonction de l'abondance en ^6Li (noté $A(^6\text{Li})$ (% at.)). Pour chaque droite d'étalonnage est indiqué le coefficient de détermination (R^2), l'incertitude relative de quantification à 50 % de ^6Li ($\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$) et la largeur totale à mi-hauteur de la raie utilisée pour l'analyse.

D'après les incertitudes relatives de quantification à 50 % de ^6Li , nous obtenons la meilleure performance d'analyse avec le laser IR sous air ambiant et sous argon avec des incertitudes de 9.9 % et 10.2 % respectivement. Ces résultats montrent que l'analyse isotopique du lithium par le biais de la mesure de la longueur d'onde peut être réalisée avec la raie d'émission. Dans le cas de l'ablation IR sous argon, on note que cette dernière a une largeur spectrale plutôt faible pour un délai de 1 μs (LTMH_{émission} ≈ 180 pm), ce qui favorise probablement les bonnes performances analytiques obtenues.

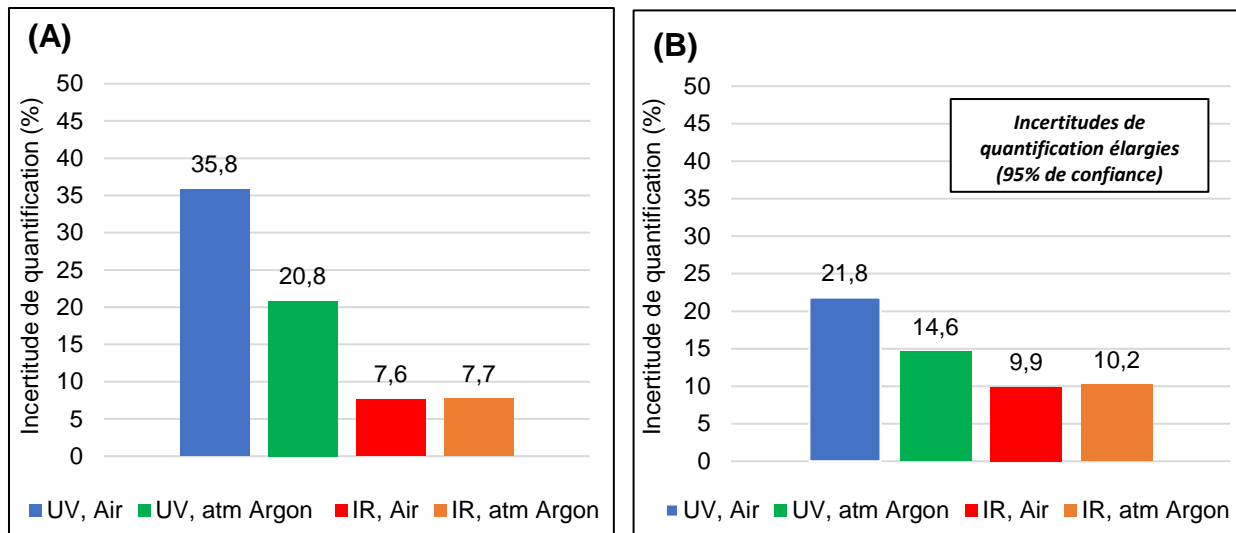


Figure 48 : Incertitudes relatives de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ en fonction des différents paramètres expérimentaux; pour : (A) la série 2018 ; (B) la série 2019.

La Figure 48 présente les incertitudes relatives de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ pour les quatre conditions expérimentales étudiées obtenues pour les deux séries d'analyses, avec la correction de la dérive. On observe la même tendance. L'analyse avec le laser UV sous air ambiant, qui a le creux d'absorption de largeur la plus importante (≈ 370 pm), aboutit à l'incertitude la plus élevée dans les 2 cas ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}} > 20\%$). Tandis que l'analyse avec le laser IR sous air, pour laquelle la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption est la plus faible (≈ 60 pm), aboutit à une incertitude faible d'une série à l'autre ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \leq 10\%$).

En revanche on observe que les incertitudes sont susceptibles de varier de façon significative d'une série à l'autre. Dans le cas des analyses avec le laser UV sous air ambiant et sous argon les incertitudes ont varié de 14 % et 6 % respectivement. Dans le cas des analyses avec le laser IR sous air ambiant et sous argon, elles ont varié de 2.3 et 2.5 % respectivement. Ces observations pourraient s'expliquer par le fait que les spectres obtenus avec le laser IR ont de meilleurs rapports signal sur bruit qu'avec le laser UV, comme on peut l'observer Tableau 8.

Une autre explication à cette observation pourrait être qu'avec le laser UV les vitesses de déplacement du lithium dans les différentes zones du plasma sont moins répétables qu'avec le laser IR, ce qui provoquerait une erreur aléatoire sur le décalage Doppler (Cf. partie suivante) et qui se répercuterait sur la position spectrale du creux d'absorption. Cela aboutirait donc à des incertitudes sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption plus importantes sur l'ensemble des étalons et provoquerait une augmentation de l'incertitude de quantification.

Il semble donc d'après ces deux séries d'analyses que l'analyse LIBRIS avec le laser IR permette d'obtenir les meilleures performances analytiques et ce constat est reproductible à une année d'intervalle.

La seule étude disponible dans la littérature sur l'analyse isotopique du lithium par LIBS ou techniques apparentées est réalisée par ablation laser couplée à la fluorescence induite par laser (LA-LIF) présentée par B. W. Smith et al. [19]. Les auteurs ont déterminé l'abondance isotopique du ${}^6\text{Li}$ avec une **incertitude absolue** ($\Delta {}^6\text{Li}$) **de 0.3 % at.** pour une isotopie naturelle (7.5 % at. de ${}^6\text{Li}$), un délai de 1.6 μs , avec une densité de puissance de 0.05 GW/cm^2 et **sans l'utilisation d'étalons**. L'analyse LIBRIS avec le laser IR avec un délai de 1 μs et une densité

de puissance de 37 GW/cm², permet d'obtenir une incertitude absolue 17 fois moins bonne (5 % at. pour une isotopie naturelle) que la LA-LIF. Cependant, l'analyse LA-LIF est réalisée sous pression réduite (10 mbar) et nécessite l'utilisation d'un laser accordable, comme nous en avons discuté dans les parties I.2.e et I.3.a.1. Il faut toutefois noter que l'incertitude que B. W. Smith et al. ont fournie est estimée sur la seule mesure de l'échantillon, ce qui est difficilement comparable avec notre incertitude de quantification qui est déterminée suite à la mesure de cinq étalons.

Tableau 8 : Résumé des incertitudes de quantification et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents étalons analysés (série 2019). Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ⁶Li ($\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$, exprimée en %), la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (LTMH), le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{aire}, exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{LTMH}, exprimé en %).

	UV, Air	UV, sous argon	IR, Air	IR, sous argon
$\frac{\Delta^6\text{Li}}{^6\text{Li}}$ (%)	21.8	14.6	9.9	10.2
LTMH (pm)	375 ± 25	63 ± 15	60 ± 9	≈ 180 (raie d'émission)
S/B	55 ± 14	113 ± 29	162 ± 13	221 ± 50
CV _{aire} (%)	9	20	38	21
CV _{LTMH} (%)	7	17	15	9

Comme nous pouvons le voir Tableau 8, la LTMH du creux d'absorption ne semble pas être le seul paramètre d'importance pour l'optimisation des performances analytiques de la méthode LIBRIS. En effet, comme on l'observe avec le laser UV sous argon et le laser IR sous air les LTMH du creux d'absorption sont les plus faibles (≈60 pm). Pourtant on observe que dans le premier cas l'incertitude de quantification est relativement élevée (14.6 %) tandis que dans le second cas l'incertitude de quantification est plus faible (9.9 %). De plus, avec le laser IR sous argon la largeur totale à mi-hauteur de la raie d'émission est d'environ 180 pm et l'incertitude relative est une des plus faibles (≤ 10 % pour les deux séries).

On observe que le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption (CV_{aire}) est le plus faible avec le laser UV sous air (9 %), tandis qu'il est supérieur à 15 % pour les autres conditions. Le coefficient de variation de la largeur spectrale (CV_{LTMH}) est le plus faible avec le laser UV sous air (7 %) et avec le laser IR sous argon (9 %), tandis que dans les autres conditions il est supérieur à 10 %. En comparant les coefficients de variation aux incertitudes de quantification nous n'observons pas de corrélation.

En revanche, le rapport signal sur bruit (S/B) permettrait d'expliquer les incertitudes de quantification obtenues.

On observe qu'il est plus faible avec le laser UV sous argon (113 ± 29) qu'avec le laser IR sous air (162 ± 13), dans ces deux conditions expérimentales la largeur spectrale est identique et nous observons que l'incertitude avec le laser UV sous argon est plus faible qu'avec le laser IR sous air.

Il est à noter que dans le cas de l'analyse avec le laser UV sous argon et avec le laser IR sous air, le profil spectral de la raie est complexe et la courbe d'ajustement avec deux Lorentziennes ne permet pas de bien rendre compte de l'ensemble du profil (Cf. partie III.5.b). C'est la raison pour laquelle nous avons dû réaliser la courbe d'ajustement avec les deux Lorentziennes sur une plage spectrale plus faible d'environ 0.4 nm et 0.8 nm respectivement, ce qui est susceptible d'augmenter l'incertitude sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption.

Les incertitudes de quantification s'expliqueraient donc par la largeur spectrale de la raie utilisée et par le rapport signal sur bruit.

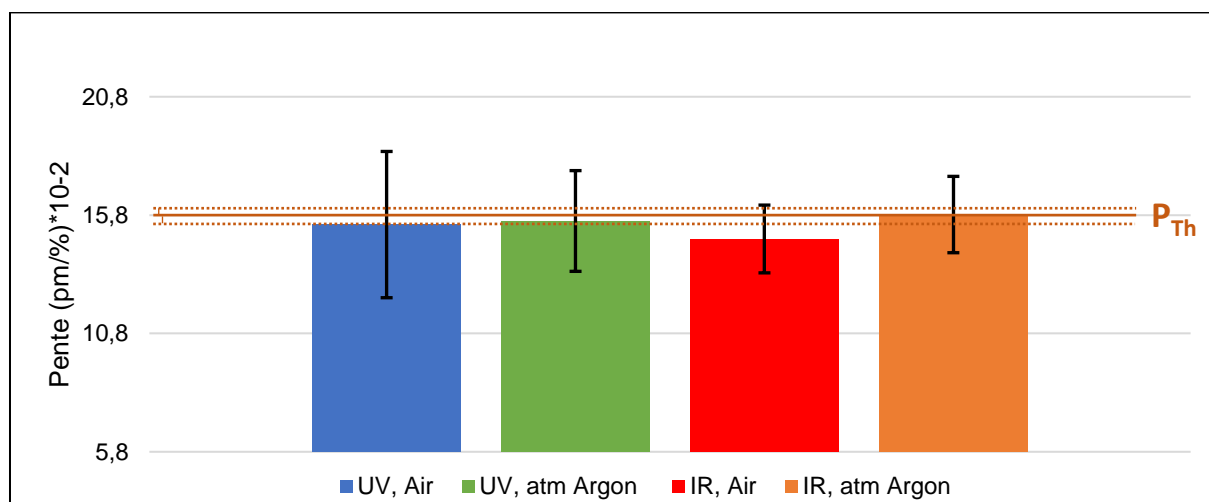


Figure 49 : Pentas des droites d'étalonnage pour les différentes conditions expérimentales (valeur théorique : $P_{Th}=IS(nm)/100=15.8*10^{-5} nm$), série 2019.

Dans l'analyse LIBRIS, la pente correspond au décalage spectral induit par une variation de 1 % at. en 6Li , c'est-à-dire au décalage isotopique entre le 6Li et le 7Li (au facteur 100 près). D'après la littérature cette valeur est de $(15.8 \pm 0.3)10^{-2} pm/\%$ [80] et les pentes expérimentales ne sont pas significativement différentes de la pente théorique comme le montre la Figure 49, cette observation a également été effectuée avec la série 2018.

III.1.b. Mise en évidence de décalages spectraux

La Figure 50 présente les ordonnées à l'origine obtenues dans les diverses conditions expérimentales et pour les deux séries d'analyses. Dans notre cas, l'ordonnée à l'origine correspond à la longueur d'onde du creux du lithium 7 pur et sa valeur théorique est égale à 670.7810 nm. Il s'agit de la moyenne des longueurs d'onde des deux raies du doublet, non résolues dans le creux d'absorption, pondérées par leurs intensités relatives (Cf. Figure 8, partie I.2.b). Des simulations ont permis de vérifier que cette valeur ne change pas avec l'élargissement et le profil spectral des raies du doublet du lithium 7.

La Figure 50 (A) montre que dans la première série d'analyse les ordonnées à l'origine expérimentales sont significativement différentes de la valeur théorique dans toutes les conditions (excepté pour l'analyse avec laser UV sous air qui présente une incertitude importante : $\pm 3.3 pm$). Ce phénomène est à nouveau observable dans la série 2019 (Figure 50 (B)), avec la même tendance entre les 4 configurations. Ces décalages spectraux sont propres à chaque condition expérimentale.

Il faut noter qu'un décalage de 1 pm génère un biais de 6.3 % at. sur l'abondance isotopique car le décalage spectral maximum (décalage isotopique) est de 15.8 pm. Ainsi, bien que les décalages spectraux observés soient relativement faibles, ils ont un effet significatif sur l'analyse.

Par conséquent, on ne peut pas envisager un étalonnage absolu de l'analyse LIBRIS, entre la longueur d'onde théorique du ^7Li et celle du ^6Li . Ainsi, **l'utilisation d'étalons est nécessaire** pour effectuer l'analyse LIBRIS du lithium.

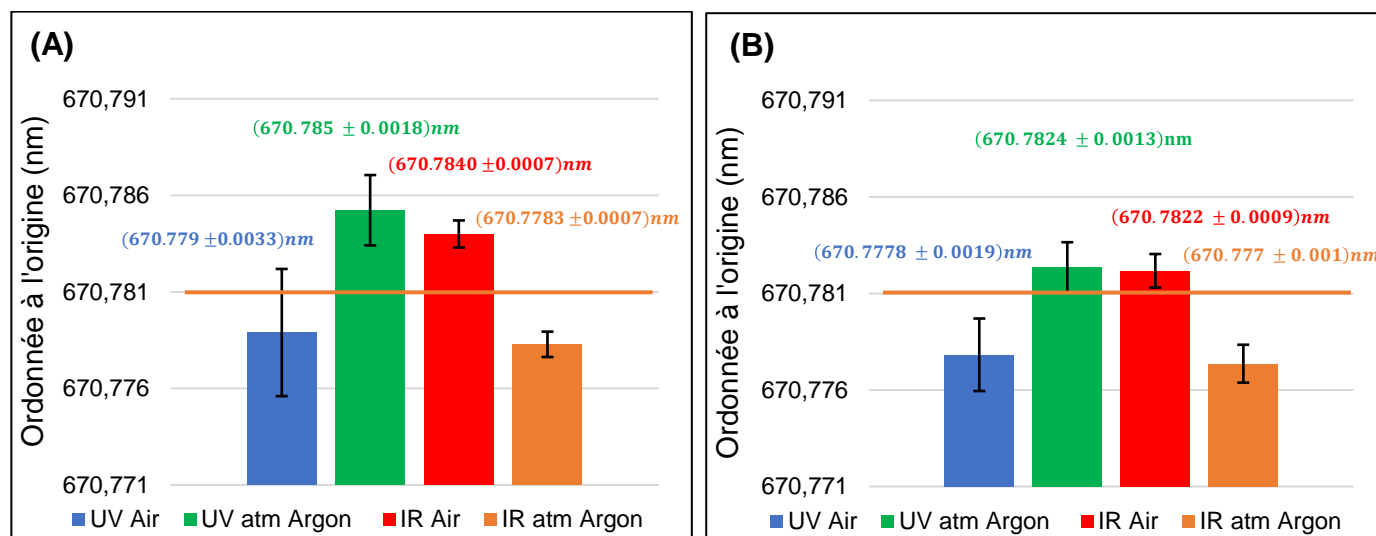


Figure 50 : Ordonnées à l'origine des droites d'étalonnage par la méthode LIBRIS. Les barres d'erreur représentent les incertitudes élargies pour un intervalle à 95 % de confiance et 4 répétitions. Avec : (A) : la série 2018 ; (B) la série 2019. La ligne horizontale orange indique la valeur théorique (679.7810 nm).

Par ailleurs, on note que dans certaines conditions expérimentales ces décalages spectraux sont **vers le rouge** (valeur expérimentale plus élevée que la valeur théorique) et dans d'autres **vers le bleu** (valeur expérimentale plus faible que la valeur théorique). On observe également que le sens du décalage est reproductible entre les mesures de 2018 et de 2019.

Ceci s'explique par une compétition entre les effets Stark et Doppler (Cf. partie I.1.d, Equation I.7 pour l'effet Doppler et Equation I.11 pour le décalage Stark). Le phénomène Stark induit un décalage de la raie résonante de Li I à 670.7 nm de $d = -4$ pm (paramètre de décalage Stark ; [57]) pour une densité électronique de référence de $N_e^{Ref} = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Le **phénomène Stark** va donc toujours induire un **décalage vers le bleu** sur cette raie spectrale.

A l'inverse, le décalage Doppler peut être **vers le rouge** ou **vers le bleu**, que ce soit pour une raie d'émission ou pour le creux d'absorption (Cf. partie I.1.d), selon la direction de déplacement des atomes par rapport à l'observateur. Ce décalage étant généralement très faible comparé au décalage Stark dans les plasmas induits par ablation laser, celui-ci est donc le plus souvent négligé dans la littérature.

Dans notre cas, le **décalage vers le rouge** observé Figure 50 dans deux cas expérimentaux proviendrait donc d'un effet Doppler vers le rouge compensant le **décalage vers le bleu** dû à l'effet Stark.

Pour comprendre le sens du décalage Doppler, il faut distinguer deux cas différents : celui de la raie d'émission et celui du creux d'absorption.

Pour le cas de la raie d'émission, comme détaillé dans la partie I.1.d, le décalage Doppler va dépendre de la vitesse de déplacement de l'élément émetteur par rapport à la direction de l'observateur. Dans le cas où l'émetteur s'éloigne de l'observateur, le spectre mesuré

présentera un **décalage vers le rouge**. Dans le cas où l'émetteur s'approche de l'observateur, le spectre mesuré présentera un **décalage vers le bleu**.

Pour le cas de la mesure du creux d'absorption, le décalage Doppler ne dépend pas de la vitesse de l'élément absorbant par rapport à l'observateur, mais il dépend de la vitesse de l'élément absorbant par rapport à l'élément émetteur du photon absorbé, présenté Figure 51.

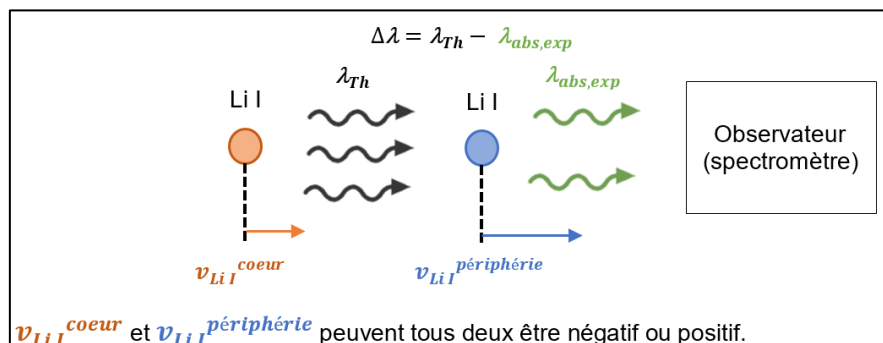


Figure 51 : Schéma du décalage Doppler du creux d'absorption.

Dans le premier cas la différence de vitesse entre le lithium à la périphérie et le lithium au cœur est supérieure à 0 m/s ($\Delta v = v_{LiI}^{periphérie} - v_{LiI}^{coeur} > 0 \text{ m/s}$), c'est-à-dire que l'atome de lithium à la périphérie s'éloigne de celui au cœur. Dans ce cas, le spectre mesuré présentera un **décalage vers le rouge** du creux d'absorption.

Dans le deuxième cas, la différence de vitesse entre le lithium à la périphérie et le lithium au cœur est inférieure à 0 m/s ($\Delta v = v_{LiI}^{periphérie} - v_{LiI}^{coeur} < 0 \text{ m/s}$), c'est-à-dire que l'atome de lithium au cœur se rapproche de celui à la périphérie. Dans ce cas, le spectre mesuré présentera un **décalage vers le bleu** du creux d'absorption.

Dans la suite de cette partie, nous allons tenter d'estimer le décalage Doppler et ainsi les différences de vitesse de lithium au cœur et à la périphérie dans le cas des analyses réalisées avec le creux d'absorption. Pour cela, nous allons utiliser le décalage spectral total déterminé avec les droites d'étalonnage, qui correspond au décalage Stark et au décalage Doppler. Grâce à la LTMH du creux d'absorption présentée Figure 47, nous allons estimer la densité électronique à la périphérie en utilisant l'équation I.10 (partie I.1.d) et ainsi en déduire le décalage Stark à l'aide de l'équation I.11. Par soustraction nous pourrions ainsi en déduire le décalage Doppler (Cf. Equation III.1).

$$d_{Doppler} = d_{total \text{ mesuré}} - d_{Stark} \text{ (Equation III.1)}$$

Où : $d_{total \text{ mesuré}}$ est le décalage spectral mesuré, présenté Figure 50 (exprimé en pm) ; d_{Stark} est le décalage spectral induit par effet Stark (exprimé en pm) ; $d_{Doppler}$ est le décalage spectral induit par effet Doppler (exprimé en pm).

Il faut noter que pour une différence de vitesse de +1000 m/s le décalage Doppler sera de +2.1 pm sur le creux d'absorption (équation I.7).

Le Tableau 9 montre le résultat de ces estimations. On voit que le décalage vers le bleu induit par effet Stark sur le creux d'absorption, est plus important dans le cas de l'analyse avec laser UV sous air ambiant que dans les deux autres cas. De plus, on observe que le lithium sous forme neutre en périphérie s'éloigne de celui au cœur du plasma avec une différence de vitesse allant de $\Delta v_{LiI} \in [+3430 ; +16600] \text{ m/s}$ pour les analyses réalisées avec le laser UV sous air et sous argon, ainsi qu'avec le laser IR sous air. Ainsi le décalage Doppler provoque

un **décalage vers le rouge** des creux d'absorption dans ces trois conditions expérimentales. Cette observation semble cohérente avec des modélisations présentées dans la littérature, notamment dans le manuscrit de thèse de G. Clair [126] et dans la publication de A. Bogaerts et al. [129], bien que ces dernières aient été effectuées avec des délais plus courts que notre délai d'analyse (100 ns au plus long) et avec des échantillons métalliques.

Tableau 9 : Estimation de différents paramètres du creux d'absorption et de la couche périphérique du plasma. Les valeurs sont fournies pour les analyses de la série 2019, avec le laser UV sous air et sous argon et le laser IR sous air. Avec : la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption ($LTMH_{Abs}$) ; la densité électronique estimée à la périphérie ($N_e^{périphérie}$) ; les décalages spectraux : induit par effet Stark (d_{Stark}) ; induit par effet Doppler ($d_{Doppler}$) et total mesuré ($d_{total\ mesuré}$).

	UV sous air	UV sous argon	IR sous air
$LTMH_{Abs}$ (pm)	375	63	60
$N_e^{périphérie}$ (cm^{-3})	$9.38 \cdot 10^{+17}$	$1.58 \cdot 10^{+17}$	$1.5 \cdot 10^{+17}$
d_{Stark} (pm)	-37.5	-6.3	-6.0
$d_{total\ mesuré}$ (pm)	-3.2	+1.4	+1.2
$d_{Doppler}$ (pm)	+34.3	+7.7	+7.2
$\Delta v_{Li\ I}$ (m/s)	+16300	+3670	+3430

Il faut toutefois noter que les valeurs de vitesse ne sont que des ordres de grandeur, du fait que la LTMH du creux d'absorption dépend également de l'épaisseur optique de la raie, ce qui de fait provoque une surestimation du décalage Stark et Doppler. De plus, les paramètres d'élargissement (W) et de décalage (d) Stark de la raie de Li I à 670.7 nm ne sont pas connus avec précision.

Pour le cas particulier de l'analyse avec le laser IR sous argon, l'analyse a été effectuée avec la raie d'émission. Cette raie présente la largeur spectrale la plus faible (≈ 180 pm) des raies d'émission, ce qui signifie que la densité électronique dans le cœur du plasma est la plus faible dans cette condition. Cette raie d'émission présente même une largeur spectrale plus faible que le creux d'absorption de l'analyse avec le laser UV sous air (≈ 375 pm).

En prenant la largeur de la raie d'émission avec le laser IR sous argon de 180 pm et le décalage total observé dans la série 2019 de -4 pm, on en déduit un décalage Doppler vers le rouge de 14 pm, ce qui indiquerait que le lithium au cœur du plasma s'éloigne de l'observateur. Toutefois la largeur de la raie d'émission est surestimée à cause d'un élargissement résonant pouvant être très important, du fait d'une raie écrêtée. On ne peut donc pas se prononcer sur le sens du décalage Doppler dans ce cas.

III.1.c. Justesse de l'analyse et effets de matrice

Dans le but d'évaluer la justesse de l'analyse LIBRIS, l'analyse d'une pastille de carbonate de lithium dopée avec du fer, d'abondance en 6Li de 48.8 ± 0.7 % at., a été réalisée. Le Tableau 10 montre les résultats obtenus avec les étalonnages réalisés dans les 4 conditions expérimentales (Figure 47).

Tableau 10 : Abondance en ${}^6\text{Li}$ mesurée et biais, sur la pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) dans les différentes conditions expérimentales (abondance réelle : ${}^6\text{Li} = 48.8 \pm 0.7 \%$ at.), avec l'analyse LIBRIS à $1 \mu\text{s}$ de délai (étalonnages de la Figure 47).

	${}^6\text{Li}$ (% at.)	Biais (% at.)
UV sous air	43 ± 11	- 5.8
UV sous argon	55 ± 7.2	+ 6.2
IR sous air	49 ± 5	+ 0.2
IR sous argon	55 ± 5	+ 6.2
Valeur réelle	48.8 ± 0.7	

Compte tenu des incertitudes importantes (Cf. Tableau 10), la valeur trouvée avec son incertitude associée n'est pas significativement différente de la valeur réelle avec son incertitude dans l'ensemble des conditions expérimentales et pour un échantillon « inconnu » de même matrice que les étalons.

Afin d'évaluer un possible effet de matrice en LIBRIS, l'analyse d'un échantillon de matrice différente (pastille d'hydroxyde de lithium présentée partie II.1 : LiOH) avec une abondance en ${}^6\text{Li}$ de $55.7 \pm 0.3 \%$ at. a été réalisée dans les 4 conditions expérimentales. Les spectres obtenus sont présentés Figure 52.

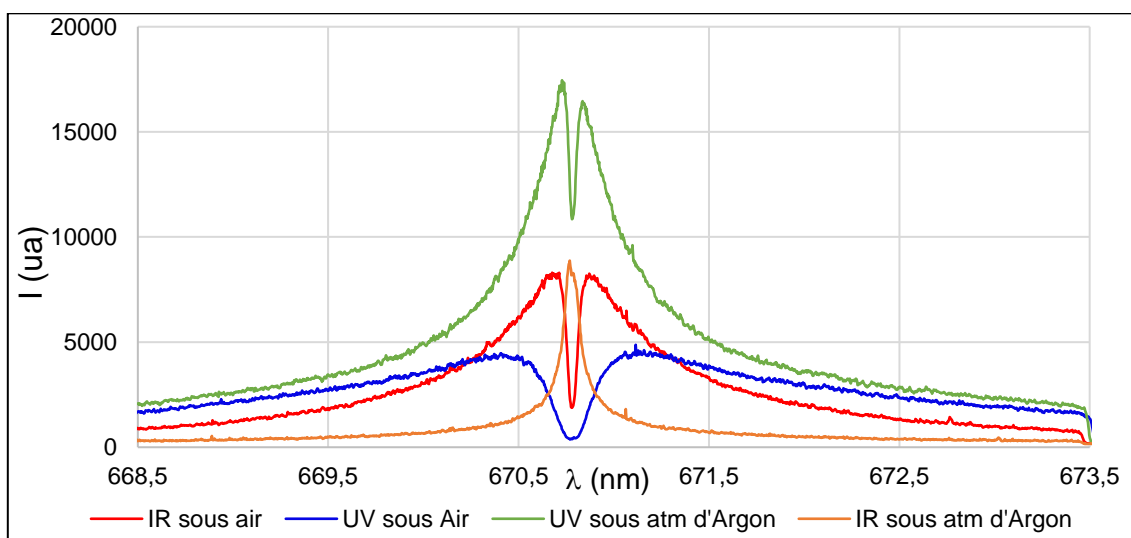


Figure 52 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm avec un délai de $1 \mu\text{s}$ et une largeur de porte de 500 ns , analyses effectuées sur une pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH) avec une isotopie intermédiaire ($55.7 \pm 0.3 \%$ at. en ${}^6\text{Li}$) dans les différentes conditions expérimentales.

L'analyse de la pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH) aboutit à des profils spectraux similaires à ceux obtenus sur des pastilles de carbonate de lithium comme le montre la Figure 52. Il convient donc de tester si l'analyse LIBRIS présente des effets de matrice avec cet échantillon.

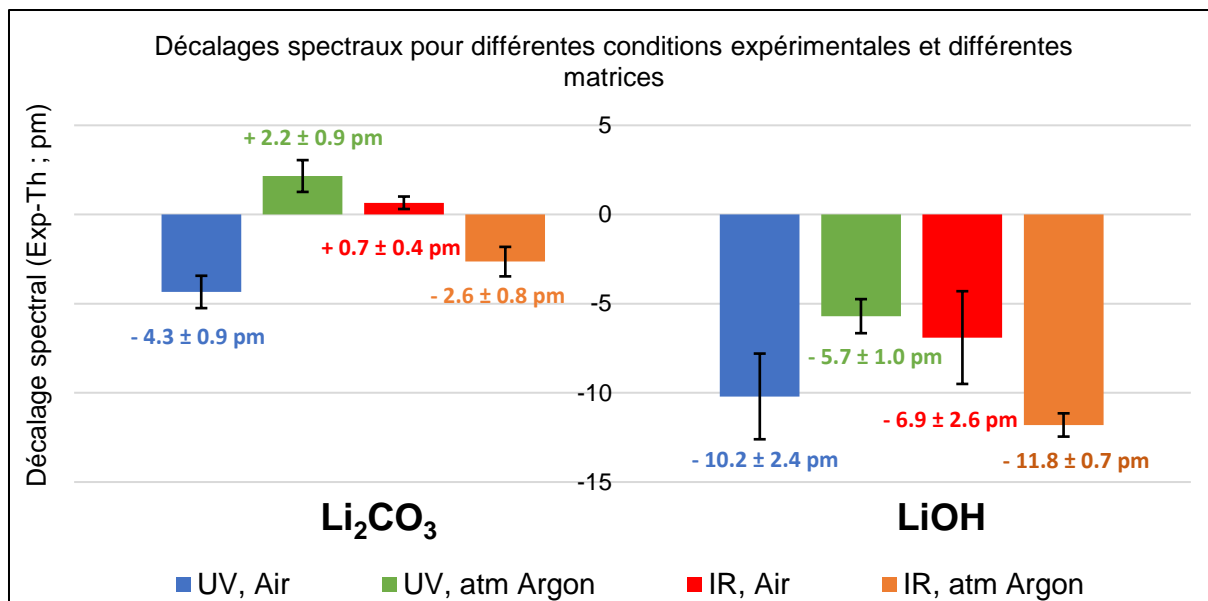


Figure 53 : Décalages spectraux mesurés sur les deux échantillons et dans les différentes conditions expérimentales. A gauche : pastille de carbonate de lithium (Li₂CO₃) avec 48.8 ± 0.7 % at. de ⁶Li. A droite : pastille d'hydroxyde de lithium (LiOH) avec 55.7 ± 0.3 % at. de ⁶Li.

En utilisant l'étalonnage réalisé à partir des échantillons de carbonate de lithium pour l'analyse de la pastille d'hydroxyde de lithium, on obtient une abondance en ⁶Li **inférieure à 15 %** dans l'ensemble des conditions expérimentales alors que la valeur réelle est de 55.7 ± 0.3 % at.. Cette très grande différence s'explique par des décalages spectraux très importants dans l'ensemble des conditions expérimentales et bien différents des décalages obtenus avec les étalons de Li₂CO₃, comme montré Figure 53. Dans l'ensemble des conditions expérimentales, les décalages spectraux sont vers le bleu et supérieurs à 5 pm en valeur absolue ($\Delta\lambda \in [-5; -12]pm$).

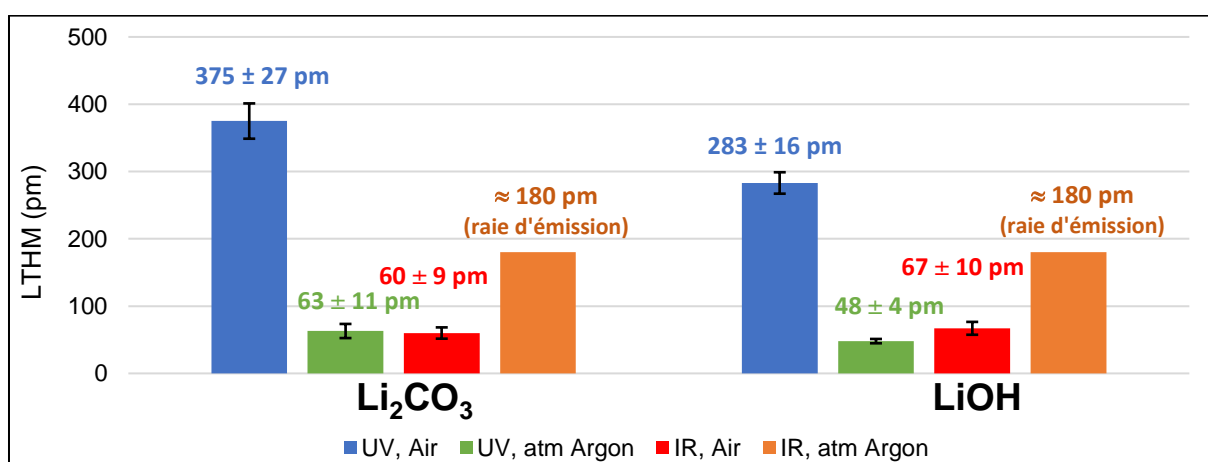


Figure 54 : Largeur totale à mi-hauteur des raies utilisées dans les différentes conditions expérimentales et pour deux matrices différentes : pastille de carbonate de lithium dopée (à gauche) et pastille d'hydroxyde de lithium (à droite).

La Figure 54 présente la largeur totale à mi-hauteur des raies utilisées pour l'analyse isotopique du lithium. On observe Figure 52, que l'épaisseur optique du milieu avec le laser UV sous air est similaire avec les deux matrices (coefficient de transmission nul dans les deux cas). Tandis que l'épaisseur optique avec la matrice d'hydroxyde est plus importante avec le

laser UV sous argon et le laser IR sous air qu'avec la matrice de carbonate de lithium. D'après les largeurs spectrales des raies utilisées et l'épaisseur optique nous en déduisons que la densité électronique à la périphérie avec la matrice d'hydroxyde de lithium (LiOH) devrait être plus faible que celle obtenue avec la matrice de carbonate de lithium. Il en va donc de même avec le décalage Stark vers le bleu. Ainsi le décalage spectral important vers le bleu observé avec la matrice d'hydroxyde de lithium (Figure 53 (B)) s'explique par un décalage Doppler vers le rouge plus faible voire vers le bleu. Ce qui implique des différences de vitesse entre le lithium au cœur et à la périphérie bien différentes entre les deux matrices pour les conditions où le creux d'absorption est utilisé. Dans le cas du laser IR sous argon, nous ne pouvons pas nous prononcer du fait d'une auto-absorption importante de la raie d'émission.

Pour conclure, **d'importants effets de matrice** sous forme de décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler sont observés avec l'analyse LIBRIS dans l'ensemble des conditions expérimentales. L'analyse de deux matrices différentes (carbonate de lithium et hydroxyde de lithium) montre que ces décalages sont très différents d'une matrice à l'autre, ce qui s'explique par une ablation et des caractéristiques du plasma qui ne sont pas les mêmes d'une matrice à l'autre, phénomène bien connu en LIBS. Il est donc nécessaire **d'utiliser des étalons de même matrice que les échantillons** pour réaliser les analyses.

III.1.d. Conclusion

Pour conclure nous avons évalué les performances de l'analyse LIBRIS avec la raie résonante de Li I à 670.7 nm grâce l'estimation de l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$, en utilisant un délai de 1 μs et une largeur de porte de 500 ns pour un laser IR et un laser UV, tous deux en régime nanoseconde, sous air et sous argon. De plus, en réalisant deux séries d'analyses dans les différentes conditions expérimentales, nous avons évalué la reproductibilité de ces performances, afin de s'assurer de bien déterminer les conditions optimales d'analyse. Du fait d'une raie qui n'est pas renversée dans le cas de l'analyse avec laser IR sous argon, nous avons utilisé dans cette condition expérimentale la raie d'émission, qui présente une faible largeur spectrale (≈ 180 pm), pour l'analyse isotopique du lithium.

Nous avons pu constater que les analyses avec le laser IR permettent d'obtenir les incertitudes de quantification les plus basses ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \leq 10\%$) et que l'incertitude semble reproductible, avec des variations n'excédant pas les 2.5 % sous air et sous argon. Les analyses effectuées avec le laser UV aboutissent à des incertitudes plus élevées ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}} > 14\%$) et des variations de l'incertitude de quantification importantes ($\geq 6\%$).

Nous avons pu constater que l'incertitude relative de quantification semble corrélée au rapport signal sur bruit du spectre, qui varie selon la longueur d'onde d'ablation et la nature du milieu ambiant. Ce point sera discuté à la fin du chapitre en comparant l'ensemble des analyses effectuées, permettant ainsi d'obtenir une meilleure vision d'ensemble et donc d'effectuer une approche plus statistique.

Nous avons observé des décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler. L'effet Stark provoque dans tous les cas un décalage vers le bleu de la raie et plus ou moins important selon la densité électronique du milieu, alors que l'effet Doppler peut provoquer un décalage vers le rouge ou vers le bleu du creux d'absorption, dépendant de la différence de vitesse du lithium en périphérie et au cœur. Nous avons constaté que les décalages spectraux induits par ces deux phénomènes dépendent des conditions expérimentales (longueur d'onde du

laser d'ablation et composition du milieu ambiant) et que le sens du décalage spectral résultant est reproductible.

Par ailleurs, l'analyse d'un échantillon de matrice différente (hydroxyde de lithium) a permis de démontrer que **l'analyse LIBRIS présente des effets de matrices très importants**, effets qui s'expriment au travers de décalages spectraux Stark et Doppler très différents d'une matrice à l'autre.

Ces décalages spectraux ont pour conséquence majeure que l'analyse LIBRIS nécessite un étalonnage réalisé dans des conditions fixées et pour des échantillons de matrice donnée, afin de corriger le biais qu'ils induisent sur l'abondance en ${}^6\text{Li}$.

Enfin, nous avons pu démontrer que l'analyse isotopique du lithium à pression atmosphérique peut aussi être réalisée avec la raie d'émission avec de bonnes performances analytiques. Cette possibilité pourrait ainsi permettre d'effectuer des analyses avec une concentration en lithium plus faible comme nous le verrons dans la partie III.4 et pourrait permettre le développement de cette méthode d'analyse sur des éléments ne possédant pas ou difficilement de raie renversée, comme cela pourrait être le cas pour les actinides tels que l'uranium ou le plutonium.

III.2. Comparaison des performances analytiques en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde

Dans cette partie nous allons présenter l'analyse LIBRIS avec le laser IR (à 800 nm) en régime d'ablation nanoseconde (≈ 10 ns) et femtoseconde (100 fs) sous air, présenté dans la partie II.4.a. L'objectif est de comparer les performances analytiques en régime d'ablation femtoseconde et nanoseconde.

Dans cette partie, nous avons utilisé les fenêtres temporelles sélectionnées dans la partie II.4.d.2. Pour le régime femtoseconde la fenêtre temporelle sélectionnée est un délai de 3 μs pour une largeur de porte de 1.5 μs et un gain de l'intensificateur de 240. Pour le régime nanoseconde nous avons sélectionné deux fenêtres temporelles, la première avec un délai de 4 μs pour une largeur de porte de 2 μs , un gain de 240 et la seconde avec un délai de 100 ns pour une largeur de porte de 50 ns et un gain de 200.

Les échantillons analysés ont été présentés dans la partie II.1, il s'agit de pastilles de carbonate de lithium (Li_2CO_3) dopées en fer (Fe).

Pour estimer la répétabilité de l'analyse LIBRIS nous avons réalisé les analyses des cinq étalons de la même façon que dans la partie III.1. Nous avons obtenu 4 répétitions, dont chaque répétition est la moyenne de 25 spectres bruts. L'ordre de passage des étalons est identique à l'ordre détaillé dans la partie III.1 et les étalonnages présentés sont corrigés de la dérive du spectromètre.

Il faut noter que les analyses dans cette partie ont été effectuées avec une fluence d'environ 55 J/cm^2 pour les deux régimes d'ablation et 30 tirs/cratère (les fluences exactes sont précisées pour chaque analyse).

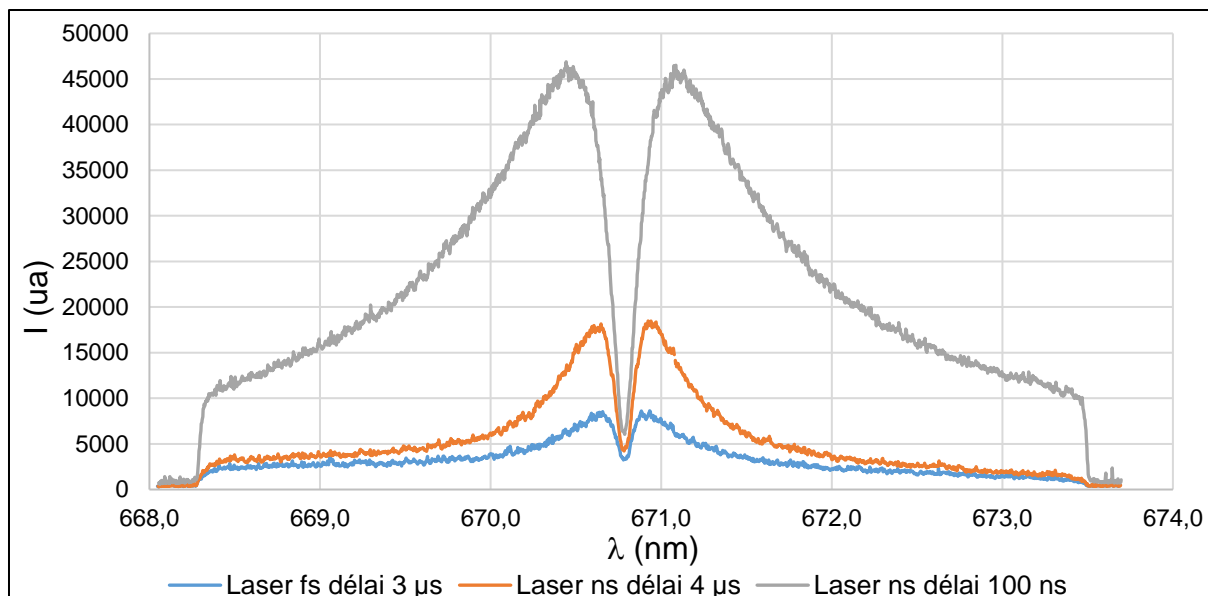


Figure 55 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm, analyses effectuées sur une pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec une abondance isotopique naturelle (7.53 % at. en ^6Li), sous air ambiant, dans les différentes conditions expérimentales, en régime femtoseconde pour un délai de 3 μs (courbe bleue) ; en régime nanoseconde pour un délai de 4 μs (courbe orange) ; en régime nanoseconde pour un délai 100 ns (courbe grise).

La Figure 55 présente les spectres de la raie de Li I à 670.7 nm d'une pastille de carbonate de lithium avec le laser en régime femtoseconde pour un délai de 3 μs et avec le laser en régime nanoseconde pour un délai de 4 μs et de 100 ns. On observe que le profil spectral de la raie est similaire, cependant on observe des intensités bien différentes dans les trois conditions expérimentales. Cela s'explique d'une part par les délais, l'intensité lumineuse étant bien plus importante à court délai et par le régime d'ablation d'autre part. En effet, en régime nanoseconde le plasma est généralement plus chaud et donc plus lumineux qu'en régime femtoseconde.

Nous avons vérifié que le bruit de photons est négligeable pour des intensités supérieures à 3000-4000 et qu'il n'interfère pas dans les résultats obtenus. En effet, les spectres bruts semblent présenter un rapport signal sur bruit relativement important à long délai (Cf. Tableau 12).

Pour cela nous avons tracé le coefficient de variation de l'intensité lumineuse pixel à pixel et corrigée du fond électronique entre les différentes répétitions en fonction de l'intensité moyenne (I_{moy}) et nous n'avons pas observé de variation du coefficient en $1/\sqrt{I_{moy}}$ pour des intensités supérieures à 3000-4000. Cela démontre ainsi que dans nos conditions d'analyse le bruit de photons est négligeable sur le creux d'absorption et que les performances analytiques obtenues sont bien caractéristiques des conditions expérimentales.

III.2.a. Performances analytiques en régime femtoseconde

Dans cette partie nous présentons l'étalonnage obtenu avec le laser en régime femtoseconde (laser en mode injecté).

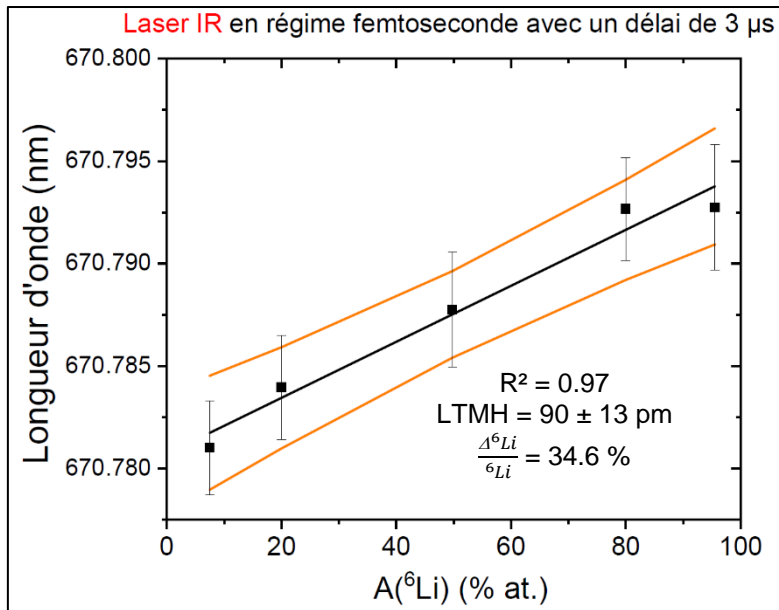


Figure 56 : Droite d'étalonnage de l'analyse LIBRIS avec les hyperboles de prédiction, avec un laser IR (à 800 nm) en régime femtoseconde (100 fs) sous air ambiant, avec un délai de 3 μ s et une fluence de 56.6 ± 1.0 J/cm².

La Figure 56 présente la droite d'étalonnage obtenue avec le laser en régime femtoseconde et un délai de 3 μ s. Dans cette condition expérimentale la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption est de 90 ± 13 pm, cependant on obtient une incertitude relative de quantification à 50 % de ⁶Li importante avec 34.6 % et un coefficient de corrélation (R^2) de 0.97. Par ailleurs, on observe que les incertitudes sur les longueurs d'onde pour chacun des étalons sont relativement importantes avec une incertitude élargie ($\Delta\lambda$) de 2.5 pm sur l'ensemble des étalons, ce qui explique en grande partie l'incertitude relative obtenue.

III.2.b. Performances analytiques en régime nanoseconde

Dans cette partie nous présentons les étalonnages obtenus avec le laser en régime nanoseconde (laser en mode non injecté) et pour les deux fenêtres temporelles sélectionnées.

La Figure 57 (A) présente la droite d'étalonnage obtenue avec le laser nanoseconde et un délai de 4 μ s. Dans cette condition expérimentale la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption est de 146 ± 15 pm, on obtient une incertitude relative de quantification à 50 % de ⁶Li importante avec 41.7 % et un coefficient de corrélation (R^2) de 0.97. Par ailleurs, on observe que les incertitudes sur les longueurs d'onde pour chacun des étalons sont relativement importantes avec une incertitude élargie ($\Delta\lambda$) de 1.9 pm sur l'ensemble des étalons. On observe que l'étalon avec 49.8 % at. de ⁶Li a une incertitude sur la longueur d'onde centrale du creux d'absorption très importante avec une incertitude élargie de 3.4 pm, ce qui ne s'explique ni par une dérive spectrale mal corrigée car la variation de cette dernière pendant l'analyse de cet étalon est faible (0.55 pm), ni par des densités électroniques à la périphérie du plasma différentes entre les 4 répétitions car la variation de la largeur spectrale du creux d'absorption est identique à celle des autres étalons (< 10 %).

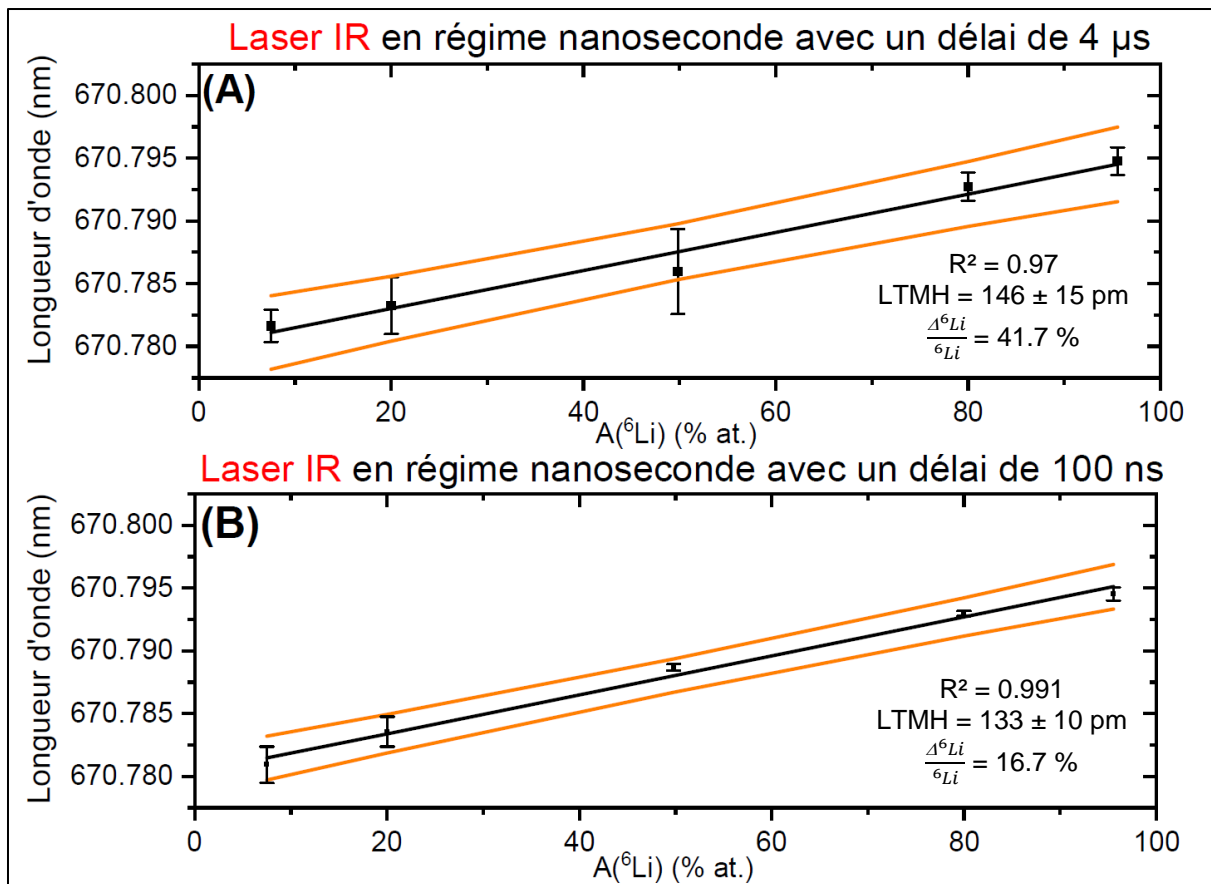


Figure 57 : Droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS avec les hyperboles de prédiction, avec un laser IR (à 800 nm) en régime nanoseconde (≈ 10 ns) sous air ambiant, avec : (A) un délai de 4 μ s, avec une fluence de 58.2 ± 1.0 J/cm² ; (B) un délai de 100 ns, avec une fluence de 56.6 ± 1.0 J/cm².

La Figure 57 (B) présente la droite d'étalonnage obtenue avec le laser en régime nanoseconde et un délai de 100 ns. Dans cette condition expérimentale la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption est de 133 ± 10 pm, on obtient une incertitude relative de quantification à 50 % de ⁶Li plus faible qu'à long délai avec 16.7 % et un coefficient de corrélation (R^2) de 0.99. Par ailleurs, on observe que les incertitudes sur les longueurs d'onde pour chacun des étalons sont bien plus faibles. On observe que les étalons avec 7.53 % at. et 20 % at. de ⁶Li ont des incertitudes plus importantes que les autres étalons, de 2.6 pm et 1.4 pm respectivement, quand l'ensemble des incertitudes élargies des autres étalons sont inférieures à 1 pm. De plus, nous observons également un léger biais sur l'étalon à 49.8 % at..

Ainsi l'analyse LIBRIS aboutit à une incertitude plus faible pour un délai court (100 ns). Cela peut s'expliquer par une meilleure répétabilité du plasma à court délai. D'après les diverses courbes d'ajustement effectuées dans ces deux conditions expérimentales, on obtient pour l'ensemble des étalons des coefficients de variation sur l'aire et de la LTMH du creux d'absorption de 10 % et 3.5 % respectivement avec un délai de 100 ns, contre 18 et 6 % respectivement avec un délai de 4 μ s (Cf. Tableau 12).

III.2.c. Comparaison et interprétation

Le Tableau 11 présente les caractéristiques des droites d'étalonnage obtenues en régime d'ablation IR femtoseconde et nanoseconde et pour les différentes fenêtres temporelles d'analyse. On observe que dans l'ensemble des conditions les pentes expérimentales correspondent bien à la pente théorique ($P_{Th} = (15.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$ pm/%). De plus, les ordonnées à l'origine expérimentales dans l'ensemble des conditions correspondent à la longueur d'onde théorique du doublet du lithium 7 ($OO_{Th} = 670.7810$ nm). Cela vient du fait que les décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler se compensent, comme nous l'avons observé dans la partie III.1.b avec le laser IR (à 1064 nm) sous air ambiant dans la série 2019.

Tableau 11 : Caractéristiques des droites d'étalonnage obtenues dans les différentes conditions expérimentales, avec : la pente (notée P, exprimée en pm/%) ; l'ordonnée à l'origine (notée OO, exprimée en nm) ; l'incertitude relative de quantification à 50 % at. de ${}^6\text{Li}$ avec un intervalle à 95 % de confiance (notée $\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$, exprimée en %).

	Laser fs et délai de 3 μs	Laser ns et délai de 4 μs	Laser ns et délai de 100 ns
P (pm/%)$\cdot 10^{-2}$	13.8 \pm 4.5	15.5 \pm 5.0	15.5 \pm 2.7
OO (nm)	670.781 \pm 0.003	670.780 \pm 0.003	670.7803 \pm 0.0017

Les incertitudes sur les résultats de l'analyse LIBRIS en régime nanoseconde et femtoseconde pour des fenêtres temporelles comparables ne sont pas significativement différentes. En effet, en régime femtoseconde avec un délai de 3 μs l'incertitude relative de quantification ($\frac{\Delta{}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$) est de 35 % contre 42 % avec le régime nanoseconde avec un délai de 4 μs .

Tableau 12 : Résumé des incertitudes de quantification et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents étalons analysés. Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$, exprimée en %), la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (notée LTMH, exprimée en pm) ; le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption sur l'ensemble des répliques des différents étalons (noté CV_{aire} , exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption sur l'ensemble des répliques des différents étalons (noté CV_{LTMH} , exprimé en %)

	Laser fs et délai de 3 μs	Laser ns et délai de 4 μs	Laser ns et délai de 100 ns
$\frac{\Delta{}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$ (%)	35 %	42 %	16.7 %
LTMH (pm)	90 \pm 13	146 \pm 15	133 \pm 10
S/B	30 \pm 4	82 \pm 7	74 \pm 7
CV_{aire} (%)	26	18	10
CV_{LTMH} (%)	9	6	3.5

Le Tableau 12 présente différentes grandeurs des spectres d'émission obtenus dans les différentes conditions expérimentales. On observe que les incertitudes élevées à long délai en régime nanoseconde et femtoseconde présentent une moins bonne répétabilité du plasma, répétabilité évaluée avec les coefficients de variation de l'aire (CV_{aire}) et de la largeur spectrale (CV_{LTMH}) du creux d'absorption estimés sur l'ensemble des étalons analysés. Cependant comme nous le verrons partie III.5.a ce facteur ne permet pas d'expliquer l'incertitude de

quantification pour l'ensemble des analyses présentées dans ce chapitre. De plus, le rapport signal sur bruit ne semble pas corrélé aux performances analytiques obtenues.

A titre de comparaison, nous observons que le rapport signal sur bruit dans les trois conditions d'analyse présentées dans cette partie est plus faible que celui obtenu avec le laser IR sous air présenté dans la partie III.1.a qui est de 160 (Cf. Tableau 16 pour le résumé de l'ensemble des analyses). En régime nanoseconde avec un délai de 100 ns la répétabilité du plasma semble analogue à celle obtenue avec le laser UV sous air, d'après le coefficient de variation de l'aire, voire légèrement meilleure d'après le coefficient de variation de la LTMH. On observe que l'incertitude relative obtenue dans le premier cas (16.7 %) est plus faible que dans le second cas (36 % pour la série 2018 et 22 % pour la série 2019), ce qui peut s'expliquer par la largeur spectrale du creux d'absorption.

III.2.d. Conclusion

Pour conclure nous avons estimé la précision de l'analyse LIBRIS avec la raie résonante de Li I à 670.7 nm, pour un laser IR en régime d'ablation nanoseconde et femtoseconde pour une fluence d'environ 55 J/cm², sous air. Les analyses ont été effectuées avec les différentes fenêtres temporelles sélectionnées dans la partie II.4.b, en régime femtoseconde avec un délai de 3 µs et en régime nanoseconde avec un délai de 4 µs et de 100 ns.

Les analyses à long délai aboutissent à des performances analogues entre les deux régimes d'ablation, avec des incertitudes relatives de quantification de 35 et 42 % en régime nanoseconde et femtoseconde respectivement. Tandis que l'incertitude relative de quantification atteint 16.7 % en régime nanoseconde avec un court délai (100 ns). Les performances analytiques obtenues ne semblent pas s'expliquer par le rapport signal sur bruit, comme nous l'avons observé dans la partie III.1.a, mais plutôt par une répétabilité du plasma moins bonne à long délai dans les deux régimes d'ablation, d'après les coefficients de variation de l'aire et de la largeur spectrale du creux d'absorption.

Ces observations semblent indiquer que le régime d'ablation femtoseconde ne permet pas d'obtenir un plasma plus répétable qu'avec une impulsion nanoseconde et donc de meilleures performances analytiques.

A noter que nous avons comparé les performances analytiques entre les deux régimes d'ablation à délai long, afin d'avoir dans les deux cas une faible largeur spectrale du creux d'absorption. Afin de compléter ces résultats, une analyse à court délai en régime femtoseconde sera prochainement réalisée et comparée à l'analyse à court délai déjà effectuée en régime nanoseconde.

Nous avons pu vérifier que le bruit de photons est négligeable avec les spectres moyens, cependant nous avons constaté qu'il n'est pas négligeable à long délai sur les spectres bruts, ce qui s'explique d'une part par un signal d'émission faible à long délai et d'autre part par un système de collecte qui n'est pas optimal et qui mériterait d'être amélioré.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'analyse à court délai ne présente pas de décalage spectral significatif, ce qui s'expliquerait par des décalages Stark et Doppler qui se compensent. Cependant, on ne peut affirmer que l'analyse sans étalons est réalisable du fait qu'une seule série d'analyse a été effectuée. En effet, les décalages spectraux Stark et Doppler sont susceptibles de varier d'une série d'analyse à l'autre comme nous avons pu l'observer dans la partie III.1.b, avec le laser à 1064 nm sous air. Pour les analyses à long

délai nous ne pouvons pas nous prononcer du fait d'incertitudes sur les ordonnées à l'origine trop importantes (± 3 pm).

III.3. Vers l'analyse LIBRIS sans étalons

Pouvoir réaliser l'analyse par la technique LIBRIS sans l'utilisation d'étalons serait un atout majeur pour une analyse *in situ* ou en ligne. Etant donnée la nature de l'étalonnage de la méthode LIBRIS (étalonnage en longueur d'onde), l'ordonnée à l'origine et la pente théoriques de la droite d'étalonnage sont connues avec précision ce qui pourrait permettre d'effectuer l'analyse sans étalons. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie III.1.b, un décalage spectral produit par effets Stark et Doppler apparaît et dépend fortement de la matrice (Cf. partie III.1.c). A cause de ce décalage spectral l'étalonnage est nécessaire pour obtenir des performances analytiques acceptables.

Afin de tenter d'effectuer une analyse sans étalons, deux stratégies ont été envisagées :

- La première consiste à réaliser l'analyse à long délai car la densité électronique du plasma diminue au cours du temps et on peut penser que les vitesses de déplacement du lithium dans le plasma diminuent également avec le temps [128]. En sélectionnant un délai suffisamment long, il serait possible d'obtenir des conditions où les décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler deviennent négligeables. L'analyse LIBRIS sans étalonnage serait ainsi possible.

- La seconde consiste à réaliser l'analyse à court délai (1 μ s) comme effectué dans la partie III.1 et à déterminer les caractéristiques physiques du plasma au cœur ainsi qu'à la périphérie afin de prédire les décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler et corriger ainsi le biais sur la longueur d'onde du creux d'absorption. Pour effectuer la caractérisation du plasma il serait intéressant d'utiliser un algorithme de modélisation des spectres capable de prendre en compte le gradient du plasma, tel que celui développé au LP3 pour les raisons qui seront détaillées dans la partie III.3.b.

III.3.a. Analyse à long délai

Des mesures préliminaires effectuées avec le laser UV en régime nanoseconde sous air semblaient indiquer que l'analyse LIBRIS à 20 μ s de délai pour une largeur de porte de 15 μ s permet d'avoir d'une part suffisamment de signal et d'autre part un décalage spectral par effets Stark et Doppler négligeable (-0.5 pm). C'est la raison pour laquelle les analyses ont été réalisées avec un délai de 20 μ s avec les lasers IR et UV, sous air et sous argon.

Dans cette partie les analyses à long délai sont effectuées avec une fluence de 186 ± 11 J/cm² et avec 10 tirs/cratère afin de pouvoir comparer les analyses avec celles réalisées à court délai (1 μ s). Les analyses ont été effectuées sur les différents étalons et les deux échantillons de matrice différente (carbonate de lithium et hydroxyde de lithium) utilisés dans la partie III.1.

Pour chaque pastille sont obtenues 4 répétitions, et chaque répétition est la moyenne de 25 spectres bruts. Chaque mesure est effectuée avec un gain de l'intensificateur de 240.

III.3.a.1. Performances analytiques

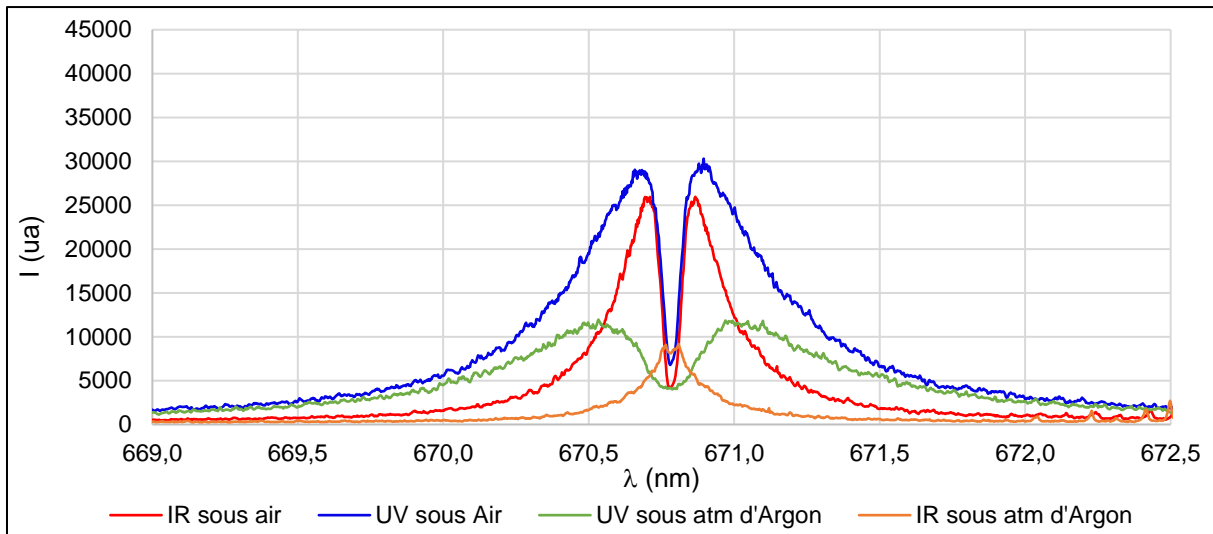


Figure 58 : Spectres LIBRIS de la raie de Li I à 670.7 nm, avec un délai de 20 μ s, analyses effectuées sur une pastille de carbonate de lithium dans les différentes conditions expérimentales.

Les spectres obtenus pour les pastilles de carbonate de lithium sont présentés Figure 58. On observe que le profil spectral de la raie est très différent entre chaque condition expérimentale. La raie d'émission est à nouveau très faiblement renversée avec le laser IR sous argon, ce qui indique que l'auto-absorption est moins importante que dans les autres conditions expérimentales. Dans le cas de l'analyse avec le laser UV sous argon, la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption est plus importante que dans le cas des analyses sous air.

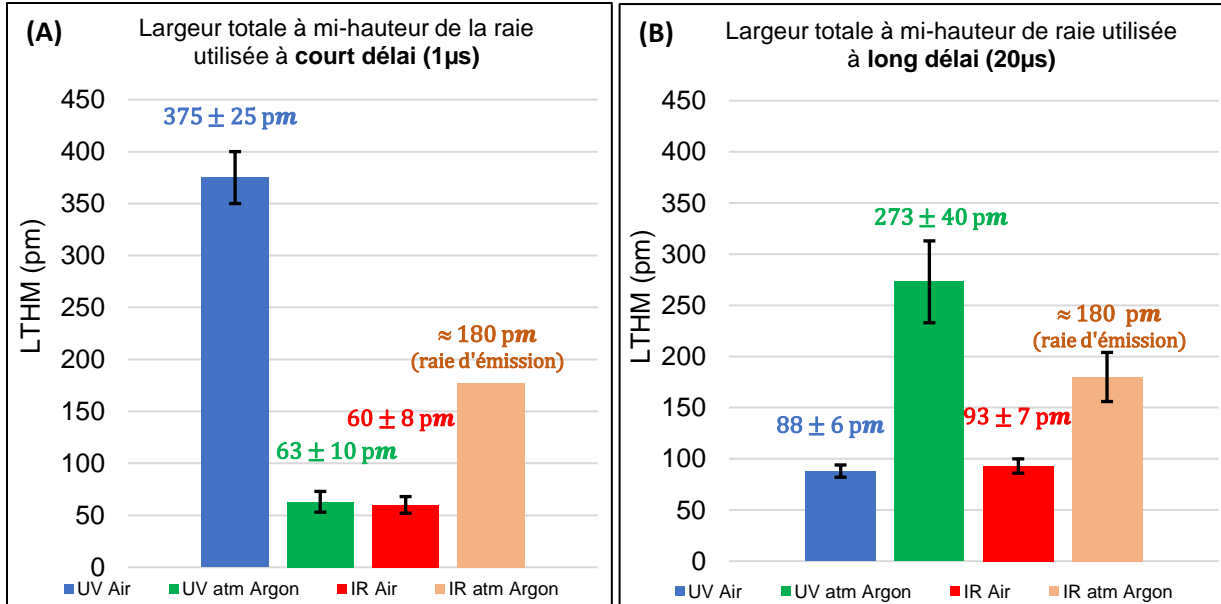


Figure 59 : Largeur totale à mi-hauteur (LTHM) des creux d'absorption pour différentes conditions expérimentales sur une pastille de carbonate de lithium. (A) à court délai (délai= 1 μ s ; Porte= 500 ns). (B) à long délai (délai= 20 μ s ; Porte = 15 μ s).

La Figure 59 compare la largeur du creux d'absorption (dans le cas du laser IR sous argon il s'agit de la largeur de la raie d'émission) mesurée pour la pastille de carbonate de lithium à 48.8 \pm 0.7 % at. de 6 Li, aux délais de 1 μ s et 20 μ s. Dans le cas de l'analyse avec laser UV sous air, elle passe de 375 \pm 40 pm à 88 \pm 6 pm.

A l'inverse, la largeur totale à mi-hauteur augmente dans le cas de l'analyse avec laser UV sous argon et avec laser IR sous air. Dans le premier cas elle passe de 63 ± 10 pm à 273 ± 40 pm. Dans le deuxième cas la LTMH passe de 60 ± 8 pm à 93 ± 7 pm. Cela s'explique par l'épaisseur optique du milieu qui a augmenté.

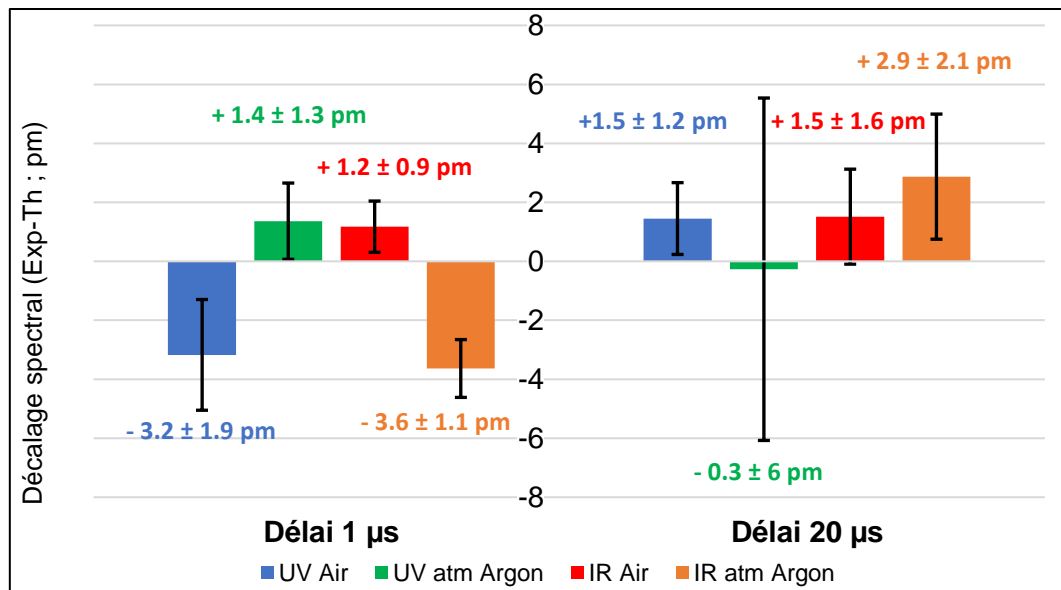


Figure 60 : Décalages spectraux mesurés avec l'ordonnée à l'origine des différentes droites d'étalonnage. Analyse dans différentes conditions expérimentales, avec un délai de 1 µs (à gauche) et de 20 µs (à droite).

La Figure 60 compare les décalages spectraux obtenus à 1 µs et 20 µs de délai. On observe une diminution du décalage spectral vers le bleu. Le décalage spectral à long délai est dans l'ensemble des cas expérimentaux vers le rouge et proche de 0 pm ($\Delta\lambda \in [-0.3 ; +2.9]$ pm), comme attendu. Le décalage induit par effet Stark devient donc plus faible que le décalage Doppler. Enfin, dans le cas des analyses sous argon le plasma semble peu répétable d'après les incertitudes sur les décalages spectraux observés ($\Delta\lambda \in [2.1 ; 6]$ pm) et les incertitudes de quantification (Tableau 13). A noter que nous observons également un décalage spectral vers le rouge avec le laser IR sous argon. Compte tenu que l'analyse a été effectuée avec la raie d'émission dans cette conditions et compte tenu de la largeur spectrale de cette dernière (≈ 180 pm), on peut en déduire que **le décalage Doppler est vers le rouge** et est plus important que le décalage Stark. Un décalage Doppler vers le rouge signifie que le lithium au cœur du plasma présente une vitesse négative et donc qu'il s'éloigne du système de collecte.

Ce résultat est pour le moins inattendu, mais pourrait s'expliquer par un refroidissement au cœur, dans la zone au contact de l'échantillon par conduction thermique, qui provoquerait une condensation et donc une vitesse négative, comme cela est prédit par les simulations de G. Clair [126], cependant cette hypothèse nous semble peu plausible. Une deuxième explication serait que cette observation est en réalité un artefact provoqué par la courbe d'ajustement réalisée. En effet, nous avons appliqué une seule fonction de Lorentz positive (raie d'émission) qui ne tient donc pas compte de l'auto-absorption. Du fait de cette auto-absorption, il serait possible que la longueur d'onde de la raie d'émission déterminée soit entachée d'un biais vers le rouge.

Comme on le voit Tableau 13, l'analyse LIBRIS avec un délai de 20 µs aboutit à de moins bonnes incertitudes qu'avec un délai de 1 µs. Les meilleures performances sont obtenues dans le cas de l'analyse avec laser UV sous air avec une incertitude de 14.5 %, tandis que les

moins bonnes performances sont obtenues dans le cas de l'analyse avec laser UV sous argon avec une incertitude de 75 %.

Dans ce dernier cas l'incertitude relative de quantification élevée s'expliquerait par la largeur spectrale importante du creux d'absorption (273 ± 40 pm), par une mauvaise répétabilité du plasma comme on peut l'observer, Tableau 13, avec les coefficients de variation élevés, ainsi que par un rapport signal sur bruit faible. Pour l'analyse avec laser UV sous air qui présente l'incertitude relative la plus faible (14.5 %), les performances de l'analyse s'expliqueraient par la faible largeur spectrale du creux d'absorption (88 ± 6 pm) et par une répétabilité du plasma qui serait meilleure que dans les autres conditions expérimentales. On note toutefois un rapport signal sur bruit particulièrement faible de 26 ± 4 .

Tableau 13 : Résumé des incertitudes de quantifications et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues dans les différentes conditions expérimentales et pour les différents étalons analysés. Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\Delta{}^6\text{Li}/{}^6\text{Li}$, exprimée en %), le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{aire} , exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (excepté avec le laser IR sous argon) sur l'ensemble des étalons (noté CV_{LTMH} , exprimé en %).

	UV, Air	UV, atm Argon	IR, Air	IR, atm Argon
$\frac{\Delta{}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$ (%)	14.5	75.1	21.2	28.9
S/B	26 ± 4	67 ± 15	72 ± 29	113 ± 37
CV_{aire} (%)	16	42	28	9
CV_{LTMH} (%)	8	16	11	11

De plus en comparant aux analyses avec un délai de 1 μs , on observe qu'avec un délai de 20 μs le rapport signal sur bruit est deux fois plus faible comme on peut le voir dans les Tableau 8 et Tableau 13, malgré une porte plus large comparée au délai et un gain plus élevé. Cela s'explique par une émission du plasma plus faible à ce délai long. Cependant, la répétabilité du plasma ne semble pas significativement moins bonne entre les deux fenêtres temporelles d'analyse.

La justesse de la mesure a été évaluée à partir de la pastille de carbonate de lithium à 48.8 ± 0.7 % at. de ${}^6\text{Li}$, comme dans la partie III.1.c. Le but des mesures dans cette partie étant d'effectuer l'analyse LIBRIS sans étalons, la Figure 61 compare donc l'abondance en ${}^6\text{Li}$ déterminée dans les différentes conditions expérimentales **sans étalons**, avec un court et un long délai. Pour cela nous utilisons l'ordonnée à l'origine et la pente théorique, c'est-à-dire la longueur d'onde du doublet non résolu du lithium 7 et le décalage isotopique pour une variation de 1 % at. d'abondance en ${}^6\text{Li}$ respectivement.

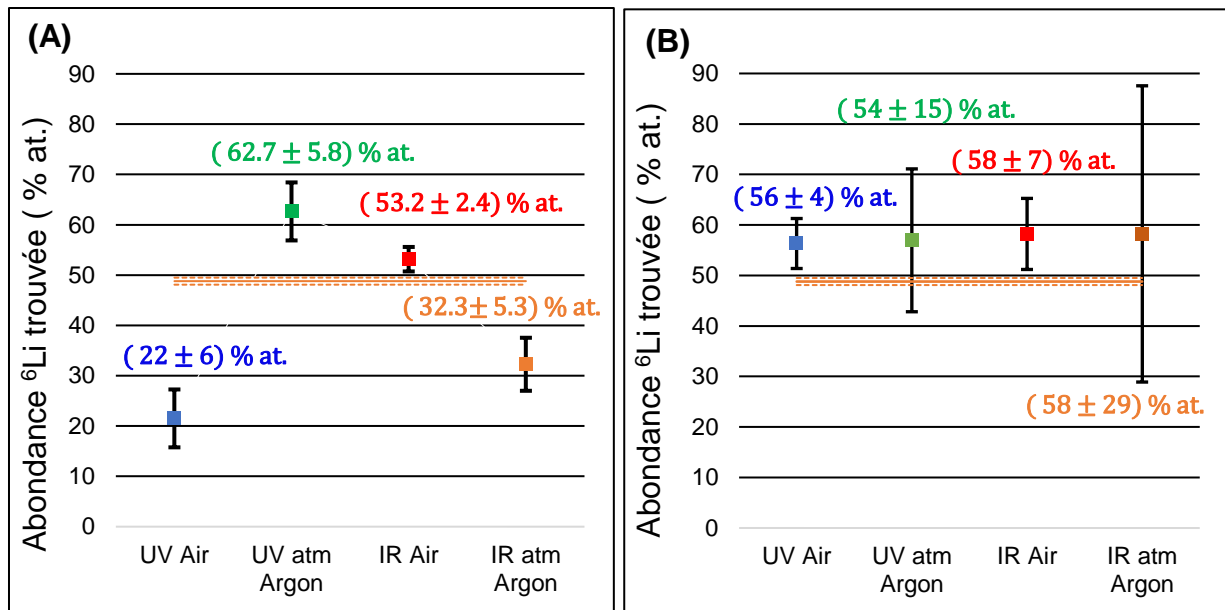


Figure 61: Abondance en ${}^6\text{Li}$ mesurée sur la pastille de carbonate de lithium dans les différentes conditions expérimentales (abondance réelle : ${}^6\text{Li} = 48.8 \pm 0.7 \text{ \% at.}$), pour : (A) un délai de $1 \mu\text{s}$; (B) un délai de $20 \mu\text{s}$. Dans les deux cas en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine théoriques, respectivement $(15.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2} \text{ pm/\%}$ et 670.7810 nm .

On observe pour un délai de $1 \mu\text{s}$, Figure 61 (A), que l'utilisation de la pente et de l'ordonnée à l'origine théoriques aboutissent à des valeurs significativement différentes de la valeur réelle dans toutes les conditions expérimentales. Cela s'explique par les décalages spectraux observés sur les droites d'étalonnages, présentées Figure 47 (dans la partie III.1.b) et qui induisent un biais systématique par effets Stark et Doppler. Dans le cas de l'analyse avec laser IR sous air, la valeur trouvée est de $53.2 \pm 2.4 \text{ \% at.}$. Elle reste significativement différente de la valeur théorique ($48.8 \pm 0.7 \text{ \% at.}$) mais présente le biais le plus faible, ce qui s'explique par un faible décalage spectral total ($\Delta\lambda = + 1.2 \pm 0.9 \text{ pm}$ dans la série 2019) du fait que les décalages induits par effets Stark et Doppler se compensent.

En comparant l'abondance en ${}^6\text{Li}$ déterminée par LIBRIS sans étalonnage, avec un court et un long délai, montrée Figure 61 (A) et (B) respectivement, on observe que l'analyse à long délai permet d'obtenir une abondance bien plus proche de la valeur réelle ($48.8 \pm 0.7 \text{ \% at.}$ de ${}^6\text{Li}$) et donc une meilleure justesse. Dans le cas de l'analyse avec laser UV sous air, on obtient $22 \pm 6 \text{ \% at.}$ de ${}^6\text{Li}$ avec un délai de $1 \mu\text{s}$ tandis qu'avec $20 \mu\text{s}$ de délai on trouve $56 \pm 4 \text{ \% at.}$ de ${}^6\text{Li}$. Toutefois, les incertitudes associées sont bien plus importantes avec un délai de $20 \mu\text{s}$ qu'un délai de $1 \mu\text{s}$, du fait d'incertitudes sur la longueur d'onde du creux d'absorption ou de la raie d'émission plus importantes. Avec $1 \mu\text{s}$ de délai l'incertitude la plus importante est de 6 \% at. tandis qu'à $20 \mu\text{s}$ de délai cette incertitude est de 29 \% at. dans le pire des cas. L'analyse avec un délai de $20 \mu\text{s}$ permet donc d'obtenir un biais plus faible qu'avec un délai de $1 \mu\text{s}$ pour l'ensemble des conditions expérimentales (excepté dans le cas du laser IR sous air). Cependant l'abondance déterminée est systématiquement surestimée, ce qui s'explique par un décalage Doppler vers le rouge pour les quatre conditions d'analyse et qui est légèrement supérieur au décalage Stark vers le bleu.

III.3.a.2. Effets de matrice

Nous avons vu précédemment que le décalage spectral induit par effets Stark et Doppler dépend de la matrice et que l'analyse à long délai permet de limiter en grande partie ce

décalage. On peut donc se demander si l'analyse à long délai permet une analyse LIBRIS sans étalonnage avec tout type d'échantillon. Pour étudier cela, les deux échantillons utilisés dans la partie III.1.c ont été analysés : la pastille de carbonate de lithium à 48.8 ± 0.7 % at. en ${}^6\text{Li}$ (Li_2CO_3), et celle d'hydroxyde de lithium à 55.7 ± 0.3 % at. en ${}^6\text{Li}$.

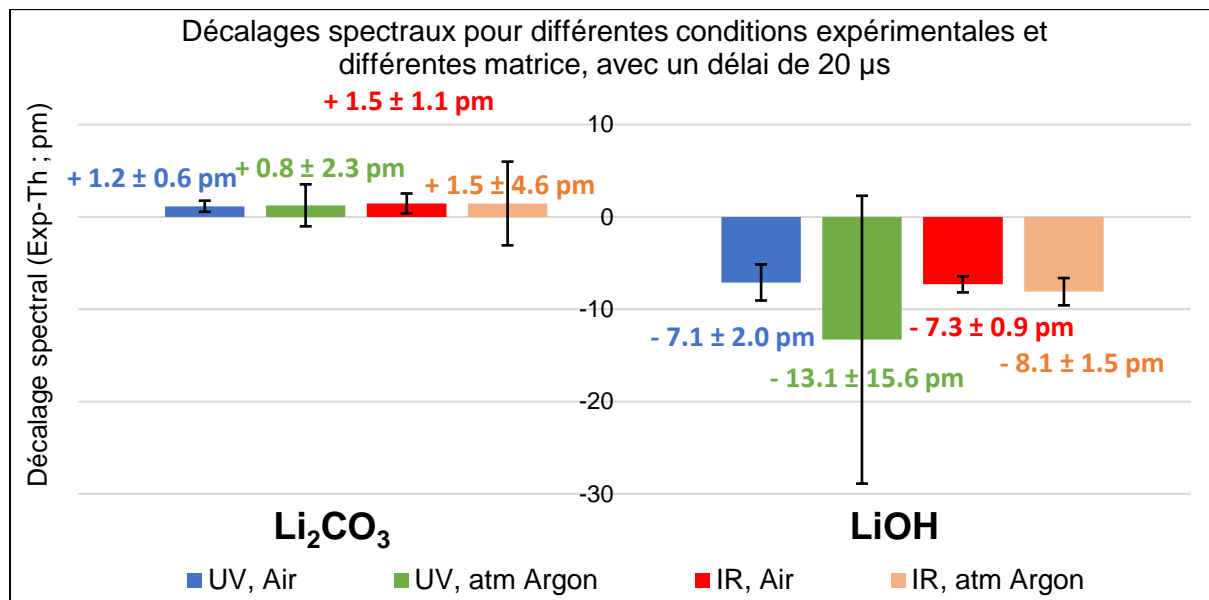


Figure 62 : Décalages spectraux mesurés sur deux échantillons et dans les différentes conditions expérimentales à long délai ($20 \mu\text{s}$) : (A) pastille de carbonate de lithium à 48.8 ± 0.7 % at. de ${}^6\text{Li}$. (B) pastille d'hydroxyde de lithium à 55.7 ± 0.3 % at. en ${}^6\text{Li}$.

L'analyse LIBRIS de l'échantillon d'hydroxyde de lithium aboutit donc dans l'ensemble des conditions expérimentales à un décalage spectral vers le bleu très important ($\Delta\lambda \in [-7.1 ; -13.1]$ pm) comme montré Figure 62, malgré un long délai. Dans le cas de l'analyse avec laser UV sous argon, l'incertitude sur le décalage spectral est très importante (± 16 pm).

L'analyse à long délai dans le cas de la matrice d'hydroxyde de lithium ne permet de diminuer que faiblement le décalage spectral comme on peut le voir en comparant la Figure 53 et Figure 62. Dans le cas de l'analyse avec le laser UV sous air, le décalage spectral passe de -10.2 ± 2.4 pm à $1 \mu\text{s}$ de délai à -7.1 ± 2.0 pm à $20 \mu\text{s}$ de délai. Dans le cas de l'analyse avec laser IR sous argon, le décalage spectral passe de -11.8 ± 0.7 pm à $1 \mu\text{s}$ de délai à -8.1 ± 1.5 pm à $20 \mu\text{s}$ de délai. Dans le cas de l'analyse avec laser IR sous air, le décalage spectral ne varie pas significativement. Il passe de -6.9 ± 2.6 pm à $1 \mu\text{s}$ de délai à -7.3 ± 0.9 pm à $20 \mu\text{s}$ de délai. On en déduit donc que l'analyse à long délai ne permet pas de s'affranchir des effets de matrice, du fait de décalages spectraux par effets Stark et Doppler qui restent significatifs et ne se compensent pas.

Dans la prochaine partie nous allons présenter la deuxième stratégie envisagée afin de déterminer l'abondance en ${}^6\text{Li}$ sans l'utilisation d'étalons. Nous discuterons des limitations de cette stratégie du fait de la présence du décalage Doppler qui ne peut être déterminé par la mesure de l'émission optique intégrée sur l'ensemble du plasma et enfin nous proposerons en perspective une solution qui pourrait permettre de contourner cette limitation.

III.3.b. Méthodes à deux raies renversées

L'analyse isotopique sans étalons serait réalisable s'il était possible de déterminer les décalages spectraux par effets Stark et Doppler. La longueur d'onde expérimentale du creux d'absorption suit la loi suivante :

$$\lambda_{exp}^{Abs} = \lambda_{Th}^{7Li} + d_{ISO} + d_{Stark} + d_{Doppler} \text{ (Equation III.3)}$$

Où : λ_{exp}^{Abs} est la longueur d'onde du creux d'absorption (exprimée en nm) ; λ_{Th}^{7Li} est la longueur d'onde théorique du creux d'absorption du lithium 7 (exprimée en nm) ; d_{ISO} , d_{Stark} et $d_{Doppler}$ sont respectivement les décalages spectraux induits par l'isotopie de l'échantillon, par l'effet Stark et par l'effet Doppler (exprimés en nm).

En exprimant le décalage isotopique produit en fonction de l'abondance en 6Li , l'équation III.3 devient :

$$\lambda_{exp}^{Abs} = \lambda_{Th}^{7Li} + A({}^6Li) * \frac{DI}{100} + d_{Stark} + d_{Doppler} \text{ (Equation III.4)}$$

Avec la même notation que l'équation III.3, où $A({}^6Li)$ est l'abondance en 6Li (exprimée en % at.) ; DI est le décalage isotopique de la raie considérée (exprimée en nm).

La densité et la température électronique au cœur et à la périphérie du plasma peuvent être déterminées par la modélisation des raies renversées comme présenté sur la Figure 63 et dans la publication de J. Hermann et al. [33]. Après avoir caractérisé la densité électronique à la périphérie du plasma, il est ainsi possible de déterminer le décalage spectral induit par effet Stark (Cf. Equation I.10) grâce à la connaissance du paramètre de décalage Stark [57].

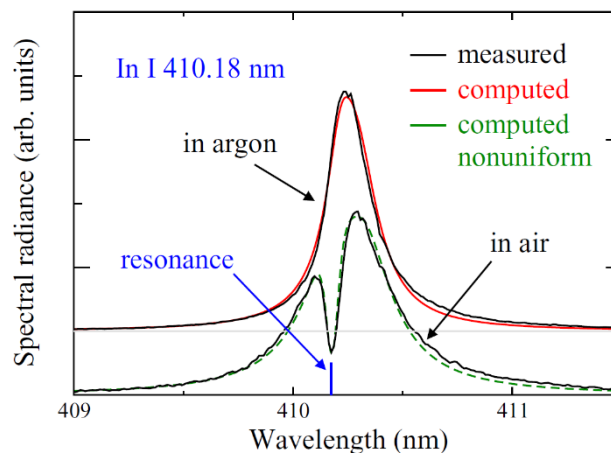


Figure 63 : Raie résonnante de In I à 410.18 nm mesurée avec un laser UV en régime nanoseconde sous air et sous argon pour un délai de 500 ns et une fluence de 100 J/cm², avec modélisation de la raie (courbes verte et rouge) par un plasma en ETL non uniforme (figure reproduite de la référence [34]).

A noter que la précision de la détermination de la densité électronique expérimentale dépend d'après l'équation I.10 de la précision de mesure de l'élargissement spectral et de la précision du paramètre d'élargissement Stark de la raie utilisée. Or si l'élargissement spectral de la raie peut être déterminé avec une bonne précision, le paramètre d'élargissement Stark est généralement connu avec une précision allant de 20 à 30 %, et de plus il dépend dans une certaine mesure de la température du milieu [33]. Le deuxième facteur limitant réside dans la précision de mesure du décalage Stark, qui dépend d'une part de la précision de la densité électronique déterminée et d'autre part de la précision du paramètre de décalage Stark (également de l'ordre de 20 à 30 %).

En considérant une incertitude sur la détermination de la largeur spectrale de la raie de 10 % et sur le paramètre d'élargissement Stark de 25 %, la densité électronique expérimentale sera déterminée avec une précision de 27 %. Enfin, pour un décalage Stark expérimental de $d_{Stark}^{exp} = -6 \text{ pm}$, si on considère une incertitude de 25 % sur le paramètre de décalage Stark et compte tenu de la précision de la densité électronique déterminée, le décalage induit par effet Stark sera calculé avec une précision de 37 % (soit $\Delta d_{Stark}^{exp} = \pm 2.2 \text{ pm}$).

Par ailleurs, comme on l'observe sur l'équation III.4 la présence d'un décalage spectral induit par effet Doppler qui ne peut être déterminé par cette voie, **empêche la détermination de l'abondance isotopique sans étalons**.

Cependant, une solution pourrait permettre de contourner le problème. Elle consiste à déterminer le décalage Doppler que ce soit sur une raie d'émission ou un creux d'absorption, selon la raie utilisée pour l'analyse. Dans notre cas l'analyse est réalisée avec un creux d'absorption, c'est la raison pour laquelle cette méthode consiste à utiliser deux raies renversées, comme par exemple les raies de Li I à 610.4 nm et 670.7 nm présentées Figure 64.

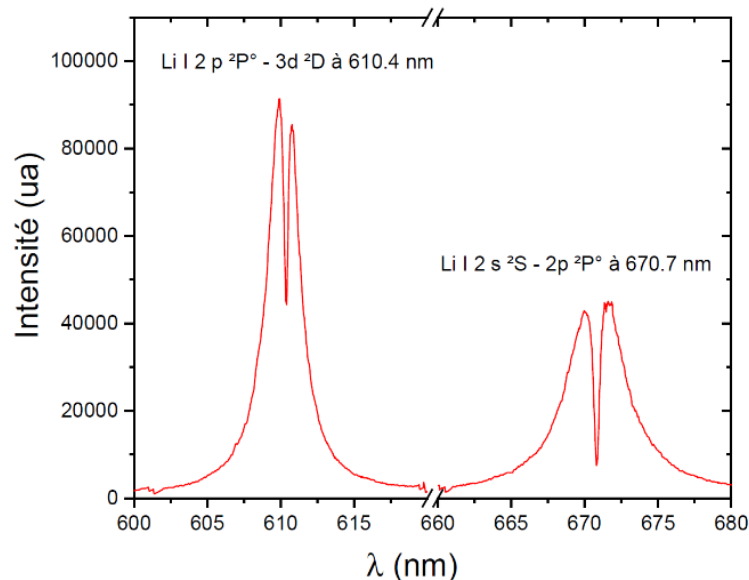


Figure 64 : Spectre LIBS mesuré avec un spectromètre à échelle d'une pastille de carbonate de lithium, obtenu avec un laser IR en régime nanoseconde sous air pour un délai de 1 μs et une largeur de porte de 500 ns.

En développant le décalage Doppler, l'équation III.4 devient :

$$\lambda_{exp}^{Abs} = \lambda_{Th}^{7Li} + A(^6Li) * \frac{DI}{100} + d_{Stark} + \frac{\Delta v_{Li}^{périphérie}}{c} * \lambda_{Th}^{7Li} \text{ (Equation III.5)}$$

Avec la même notation que l'équation III.4, où c est la vitesse de la lumière dans le vide (exprimée en m/s) ; $\Delta v_{Li}^{périphérie}$ est la différence de vitesse entre les atomes de lithium au cœur et à la périphérie (exprimée en m/s).

Comme nous l'observons dans l'équation III.5, nous avons deux inconnues qui sont l'abondance en lithium 6 et la différence de vitesse du lithium entre le cœur et la périphérie du plasma. Ainsi en utilisant les deux raies renversées, nous obtenons deux équations avec deux inconnues qu'il est possible de résoudre. On peut ainsi déterminer l'abondance sans l'utilisation d'étalons.

Il faut noter que la raie de Li I 2 p ²P° - 3d ²D à 610.4 nm présente un décalage isotopique de 3.4 ± 0.12 pm [80][79].

Cependant, la détermination de l'abondance de ⁶Li par cette stratégie reste limitée du fait des incertitudes sur les paramètres de décalage et d'élargissement Stark principalement. En considérant une précision de 25 % sur ces paramètres, une précision de ± 0.3 pm sur λ_{exp}^{Abs} et la précision des décalages isotopiques des deux raies, l'abondance en ⁶Li sera déterminée avec une **précision de 49 %** ($\frac{\Delta^6Li}{^6Li}$), pour une densité électronique en périphérie de $1.5 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ et une différence de vitesse des atomes de lithium de +3200 m/s.

En considérant que nous pouvons connaître les paramètres de décalage Stark des deux raies avec une précision de 7 % et que nous pouvons déterminer la densité électronique en périphérie avec une précision de 9 %, dans le meilleur des cas, ce qui reste possible mais compliqué à réaliser, on obtiendrait une incertitude relative ($\frac{\Delta^6Li}{^6Li}$) de 22 %.

Par ailleurs, afin d'obtenir une précision de 7 % sur les paramètres Stark, il est nécessaire de tenir compte de la température en périphérie. Afin de déterminer les paramètres Stark et la température du plasma en périphérie, l'outil de simulation des spectres développé au laboratoire LP3 s'avère un outil pertinent, qui permet de caractériser le plasma dans les différentes zones.

Il faut noter que cette méthode pourrait théoriquement fonctionner sur des raies d'émission et pourrait être utilisée sur plus de deux raies afin d'améliorer la précision.

III.3.c. Conclusion

L'analyse isotopique sans étalons par la méthode LIBRIS est théoriquement possible car les longueurs d'onde des creux d'absorption du lithium 6 et 7 sont connues avec précision. Cependant, la présence de décalages spectraux indésirables induits par effets Stark et Doppler rendent l'analyse sans étalons délicate. Nous avons donc envisagé deux stratégies pour contourner cette limitation.

La première stratégie consiste à réaliser les mesures avec un délai de 20 μs. Nous avons observé que les mesures avec les pastilles de carbonate de lithium permettent d'obtenir des décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler plus faibles et vers le rouge dans l'ensemble des conditions expérimentales. Il est ainsi possible de déterminer l'abondance en ⁶Li de l'échantillon sans l'utilisation d'étalons avec une meilleure justesse bien qu'avec une légère surestimation. Le biais varie de 5 à 9 % at. dans les différentes conditions expérimentales avec un délai de 20 μs, contre un biais de 4 à 27 % at. avec un délai de 1 μs. Par ailleurs, l'analyse à 20 μs de délai aboutit à une moins bonne incertitude qu'à court délai avec dans le meilleur des cas une incertitude de 14.5 % avec le laser UV sous air et dans le pire des cas une incertitude de 75 % avec le laser UV sous argon et qui s'expliquerait par un moins bon rapport signal sur bruit.

Enfin, l'analyse de la pastille d'hydroxyde de lithium a démontré à nouveau que la matrice de l'échantillon joue un rôle très important sur les décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler. En effet, malgré un délai de 20 μs ces décalages spectraux vont de -7.1 à -13.1 pm dans l'ensemble des conditions expérimentales et empêchent la détermination de l'abondance isotopique **sans l'utilisation d'étalons de même matrice que l'échantillon.**

En perspective, une deuxième stratégie a été envisagée, basée sur le fait que si les décalages spectraux produits par effets Stark et Doppler ne sont pas négligeables alors il faut les déterminer afin de les retrancher puis effectuer l'analyse isotopique sans étalons. Pour cela la stratégie repose sur la caractérisation en température et densité électronique du plasma à la périphérie. Ce faisant, il est ainsi possible d'estimer le décalage spectral induit par effet Stark. Néanmoins, le décalage spectral Doppler ne peut être déterminé par cette voie. Il serait toutefois possible de contourner ce problème en utilisant deux raies renversées du lithium, comme les raies de Li I à 610.4 nm et à 670.7 nm. En déterminant précisément la longueur d'onde du creux d'absorption des deux raies et en caractérisant la température et la densité électronique à la périphérie du plasma, il serait possible de trouver la différence de vitesse entre le lithium au cœur et à la périphérie, puis l'abondance en ${}^6\text{Li}$ de l'échantillon par la résolution de deux équations à deux inconnues. A noter qu'en l'état actuel, la détermination de l'abondance en ${}^6\text{Li}$ par cette stratégie aurait une incertitude relative de quantification estimée par la propagation des incertitudes à 49 %. Ce constat est principalement provoqué par des constantes d'élargissement et de décalage Stark des raies, connues avec une mauvaise précision.

Afin d'aboutir à des performances analytiques plus basses l'utilisation de l'outil de simulation de spectres développé au laboratoire LP3 s'avérerait intéressant pour déterminer les paramètres Stark, ainsi que la densité et température électronique à la périphérie, avec la précision nécessaire.

III.4. Analyse isotopique à faible teneur en lithium

L'objectif dans cette partie est de démontrer la faisabilité de l'analyse isotopique à pression atmosphérique avec une concentration en lithium plus faible que dans les précédentes analyses (≈ 17 %m), ce qui permettrait d'étendre le domaine d'application potentiel de la méthode d'analyse LIBRIS.

III.4.a. Echantillons et méthode de préparation

La préparation des pastilles a été effectuée en plusieurs étapes. La première étape est le mélange en quantité connue des deux poudres de carbonate de lithium d'isotopie naturelle et enrichie. Cela permet d'avoir 5 mélanges avec une abondance en ${}^6\text{Li}$ de : 7.5 % at., 25.1 % at., 51.5 % at., 67.5 % at., 95.5 % at. (avec des incertitudes absolues inférieures à 0.5 % at. sur chacune des pastilles). La deuxième étape consiste à réaliser des mélanges de poudres de carbonate de lithium et d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3) pour obtenir un mélange de plus faible teneur en lithium. Cette « dilution » est réalisée plusieurs fois successivement afin d'obtenir des concentrations en lithium de plus en plus faibles et de façon à connaître la teneur avec une bonne incertitude. Les pastilles sont ensuite fabriquées grâce à une pastilleuse.

Les différentes teneurs en lithium C_{Li} (%m) obtenues sont ainsi de :

- 17.7 ± 0.8 %m (pas de « dilution »)
- 1.5 ± 0.1 %m
- 0.15 ± 0.02 %m
- 110 ± 21 ppm
- 18.1 ± 3.2 ppm

Les incertitudes fournies sur les teneurs correspondent principalement à la variation de teneur entre les différents étalons réalisés.

Dans cette partie, l'analyse des étalons est systématiquement réalisée dans un ordre aléatoire, qui ne suit pas l'abondance isotopique des pastilles afin d'éviter d'éventuels artefacts induits par la dérive spectrale. L'ordre d'analyse des étalons est le suivant : 7.5 % at., 67.5 % at., 51.5 % at., 95.49 % at., 25.1 % at.

III.4.b. Traitement des spectres

La méthode de traitement de la raie par le biais de la courbe d'ajustement, réalisée avec le logiciel Octave en utilisant la fonction « peakfit », reste la même que celle détaillée dans la partie II.1. Nous avons utilisé deux fonctions de Lorentz (une positive et l'autre négative) quand la raie est renversée et quand la raie n'est plus renversée nous n'appliquons qu'une seule fonction de Lorentz positive (raie d'émission), comme présenté Figure 65. A noter que dans le deuxième cas, la courbe d'ajustement ne tient pas compte de l'auto-absorption éventuelle. Ainsi les valeurs d'intensité et de largeur spectrale de la raie d'émission vont donc être sous-estimée et surestimée (élargissement résonant) respectivement, dans le cas d'une auto-absorption non négligeable.

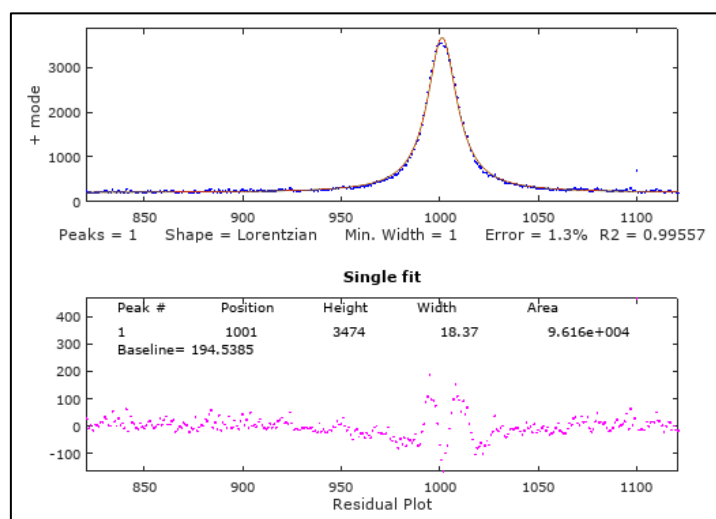


Figure 65 : Courbe d'ajustement réalisée sur le logiciel Octave avec l'outil « peakfit », avec une fonction de Lorentz de la raie de Li I à 670.7 nm, avec le laser IR sous argon et une pastille d'hydrogénocarbonate de sodium mélangé avec du carbonate de lithium, contenant 110 ppm de lithium.

Pour rappel dans le cas de la raie renversée, la courbe d'ajustement appliquée est valide si l'approximation du plasma en deux zones permet de bien décrire le profil spectral de la raie. Le cas échéant, le phénomène d'élargissement résonant n'influe pas la largeur spectrale de la raie d'émission déterminée par la courbe d'ajustement du fait que l'auto-absorption est retranchée, ce qui n'est pas le cas de la courbe d'ajustement réalisée sur la raie non renversée.

Des courbes d'ajustement par une fonction de Voigt et de Lorentz ont été réalisées et comparées sur les spectres obtenus avec le laser IR sous air pour une concentration de 18.1 ppm de lithium qui présente la largeur spectrale la plus faible (Cf. Tableau 14) et dont l'auto-absorption est très certainement négligeable (Cf. Figure 66). Avec la fonction de Voigt on estime l'élargissement total gaussien à 20 ± 7 pm et l'élargissement de Lorentz à 42 ± 5 pm, tandis que dans le deuxième cas on obtient un élargissement de Lorentz de 48 ± 5 pm. Dans les deux cas nous obtenons un élargissement de Lorentz et donc par effet Stark similaires et

surtout nous déterminons la même longueur d'onde de la raie d'émission (avec une différence de 0.05 nm).

Par conséquent dans la suite la courbe d'ajustement utilise la fonction de Lorentz car l'élargissement par effet Stark est le phénomène d'élargissement prépondérant.

III.4.c. Profils spectraux en fonction de la teneur en lithium

Dans cette partie nous allons étudier le profil spectral de la raie de Li I à 670.7 nm avec le laser d'ablation IR (à 1064 nm) en régime nanoseconde (présenté dans la partie II.3.a.1), sous air et sous argon pour différentes concentrations de lithium. Les analyses ont été réalisées avec un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns dans l'ensemble des conditions étudiées. Le gain de l'intensificateur appliqué est de 170 pour l'ensemble des concentrations en lithium excepté à 18.1 ppm où le gain est de 230.

La raie de Li I à 670.7 nm en fonction de la concentration en lithium avec le laser IR sous air et sous argon est présentée Figure 66 (A) et (B) respectivement.

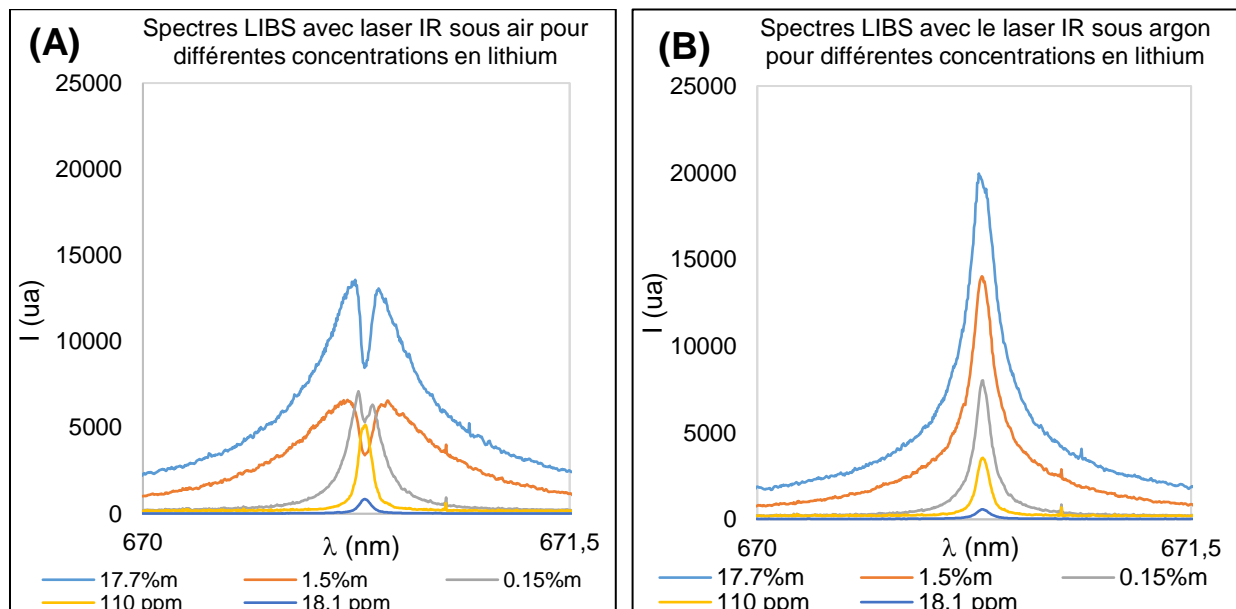


Figure 66 : Spectre LIBS de la raie de Li I pour différentes teneurs en lithium : De 17.7 %m à 18.1 ppm avec un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns. Analyse avec laser IR sous air (A) et argon (B). A noter que le spectre avec 18.1 ppm n'est pas à l'échelle (diminution d'un facteur 19 dans les deux cas, correspondant à la différence de gain du détecteur).

Comme montré Figure 66 (A), l'analyse LIBS basée sur la raie renversée est possible dans le cas de l'analyse avec le laser IR sous air pour les concentrations en lithium les plus importantes. En effet, cette raie est renversée pour $C_{Li} \geq 0.15$ %m. Pour une concentration plus faible on observe uniquement une raie d'émission avec une potentielle auto-absorption.

Pour 0.15 %m de lithium on note toutefois que le creux d'absorption présente une faible amplitude et on peut se questionner sur la précision de la détermination de la longueur d'onde du creux. Pour une concentration inférieure à 0.15 %m on observe uniquement la raie d'émission, on peut noter que la largeur spectrale de cette raie est faible comme présenté dans le Tableau 14. Cependant, comme nous l'avons vu dans la partie III.1, l'analyse

isotopique du lithium reste réalisable avec la raie d'émission quand sa largeur spectrale est faible.

Comme le montre la Figure 66 (B), pour l'analyse avec laser IR sous argon la raie de Li I n'est jamais renversée, elle est uniquement auto-absorbée pour les concentrations les plus élevées. Dans les analyses précédentes (Cf. partie III.1) nous avons vu que l'analyse isotopique du lithium est possible avec la raie d'émission dans cette condition expérimentale, avec une concentration de 17.7 %m et donc avec une forte auto-absorption qui peut parfois aboutir à une raie écrêtée. Malgré cette forte auto-absorption, l'utilisation de la raie d'émission a abouti à de bonnes performances analytiques.

Le Tableau 14 présente les largeurs totales à mi-hauteur (LTMH) de la raie d'émission et du creux d'absorption avec l'analyse sous air et sous argon pour les différentes concentrations. La LTMH de la raie d'émission ne peut pas être comparée pour les grandes variations de concentration en lithium (> 1 %m de variation) du fait que la matrice varie significativement, ainsi la température et la densité électronique du plasma sont susceptibles de varier.

Tableau 14 : Largeur totale à mi-hauteur (LTMH) des raies d'émission et du creux d'absorption avec le laser IR sous air et sous argon, pour les différentes concentrations en lithium.

Analyse IR sous air			Analyse IR sous argon	
C_{Li}	LTMH _{émission} (pm)	LTMH _{creux absorption} (pm)	C_{Li}	LTMH _{émission} (pm)
17.7 %m	800 ± 76	57 ± 5	17.7 %m	≈ 180
1.5 %m	542 ± 16	55 ± 13	1.5 %m	141 ± 12
0.15 %m	100 ± 5	49 ± 8	0.15 %m	75 ± 5
110 ppm	51 ± 3	///	110 ppm	50 ± 5
18.1 ppm	48 ± 5	///	18.1 ppm	59 ± 3

Pour les trois concentrations en lithium les plus faibles en revanche, on peut considérer que la matrice de l'échantillon ne varie pas significativement et que le plasma présente des températures et des densités électroniques similaires.

Pour rappel quand la courbe d'ajustement prend en compte le creux d'absorption, la largeur spectrale de la raie d'émission n'est pas affectée par l'élargissement résonant. Tandis qu'avec une courbe d'ajustement réalisée sur une unique raie d'émission, l'auto-absorption va induire un élargissement résonant provoquant l'augmentation de la largeur spectrale déterminée.

Pour l'analyse sous air, on observe que la LTMH de la raie d'émission passe de 100 pm pour une concentration de 0.15 %m à 50 pm environ pour les concentrations plus faibles. Dans l'hypothèse où la température et la densité du plasma sont similaires pour ces trois concentrations, on pourrait s'attendre à observer une largeur spectrale qui augmente quand la concentration passe de 0.15 %m à 110 ppm, augmentation provoquée par un élargissement résonant du fait de l'auto-absorption qui n'est pas retranchée dans le deuxième cas ou d'observer une largeur spectrale qui reste constante si l'auto-absorption à 110 ppm est négligeable.

Pour l'analyse sous argon, on observe que la LTMH de la raie d'émission passe de 75 pm pour une concentration de 0.15 %m à 50 pm à 110 ppm et reste constante à 18.1 ppm. Cette diminution de la largeur spectrale de la raie d'émission s'explique par un élargissement résonant à partir de 0.15 %m de lithium qui n'est pas présent pour des concentrations plus faibles du fait d'une auto-absorption qui devient négligeable. Ce que l'on peut confirmer en

traçant l'intensité d'émission en fonction de la concentration en lithium, en effet nous observons une perte de la linéarité au-delà de 0.15 %m, produite par une auto-absorption de plus en plus importante avec la concentration et qui n'est pas corrigée avec la courbe d'ajustement prenant en compte une seule raie.

Afin de démontrer la faisabilité de l'analyse isotopique à basse concentration, nous avons effectué l'analyse isotopique à 18.1 ± 3.2 ppm de lithium avec le laser IR sous air et sous argon. L'analyse isotopique du lithium est ainsi effectuée avec la raie d'émission qui présente une faible largeur spectrale sous air et sous argon.

III.4.d. Performances analytiques

L'analyse à basse concentration a été effectuée avec les mêmes paramètres que pour les précédentes analyses, soit : une fluence d'analyse de 186 ± 11 J/cm², un délai de 1µs, une largeur de porte de 500 ns, 100 cratères par échantillon et 10 tirs/cratère. Dans les deux cas est appliqué un gain de l'intensificateur de 230.

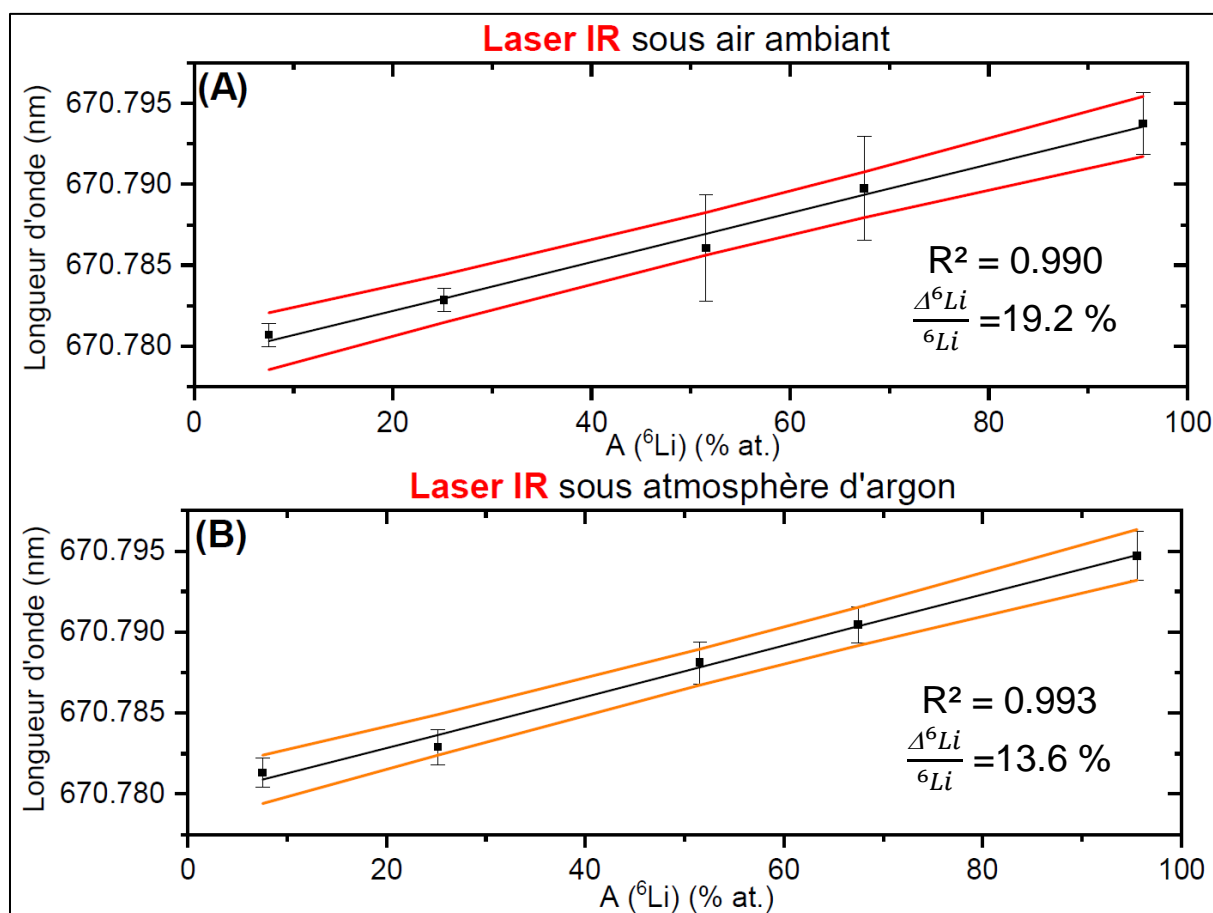


Figure 67 : Droites d'étalonnage avec 18.1 ± 3.2 ppm de lithium dans une matrice d'hydrogénocarbonate de sodium, pour un laser IR, (A) sous air ambiant ; (B) sous argon à pression atmosphérique. Les graphiques présentent la longueur d'onde de la raie d'émission en fonction de l'abondance en ⁶Li (noté A(⁶Li) (% at.)). Pour chaque droite d'étalonnage sont indiqués le coefficient de détermination (R^2) et l'incertitude relative de quantification à 50 % de ⁶Li ($\Delta^{6}Li/^{6}Li$) correspondants.

L'analyse isotopique du lithium à pression atmosphérique est donc réalisable avec une teneur de 18.1 ± 3.2 ppm de Li, comme le montre la Figure 67 (A) et (B) pour un laser IR sous air et

sous argon respectivement. L'analyse sous air aboutit à une incertitude relative de 19.2 % et un coefficient de détermination de 0.99, tandis que sous argon l'incertitude est de 14 % et le coefficient de détermination est de 0.993. Les analyses ont été effectuées dans les deux cas avec la raie d'émission qui présente une faible largeur spectrale (≈ 50 pm) dans ces conditions.

Le Tableau 15 présente les pentes et les ordonnées à l'origine obtenues sous air et sous argon, ainsi que leurs valeurs théoriques. On observe que les pentes sous air et sous argon sont bien égales à la pente théorique. Par ailleurs, on observe également qu'aucun décalage spectral significatif induit par effets Stark et Doppler n'est observable dans les deux cas, ce qui s'explique par le fait que ces deux décalages se compensent. D'après les largeurs à mi-hauteur des raies d'émission fournies Tableau 14 qui sont de 50 pm, le décalage Stark (≈ -5 pm) et donc le décalage Doppler sont relativement faibles.

Tableau 15 : Pentes et ordonnées à l'origine des droites d'étalonnage de l'analyse LIBRIS avec le laser IR, sous air et sous argon, dans les deux cas avec $C_L=18.1 \pm 3.2$ ppm.

Valeurs	IR sous air	IR sous argon	théoriques
pente (pm/%)	$(15.1 \pm 2.9) \cdot 10^{-2}$	$(15.8 \pm 2.4) \cdot 10^{-2}$	$(15.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$
ordonnée à l'origine (nm)	670.779 ± 0.0017	670.780 ± 0.0014	670.7810

A noter que nous observons à nouveau un décalage spectral Doppler vers le rouge avec une raie d'émission. De plus, dans ces conditions l'auto-absorption de la raie est négligeable et la LTMH de la raie est donc représentative de la densité électronique au cœur du plasma. Dans ce cas précis le décalage Doppler vers le rouge ne s'explique pas par un artefact provoqué par la courbe d'ajustement appliquée du fait qu'il n'y a plus d'auto-absorption. Ce résultat inattendu pourrait s'expliquer par un refroidissement thermique au cœur du plasma provoquant une condensation et donc une vitesse du lithium négative (Cf. partie III.3.a.1, P. 126), mais cette hypothèse nous semble peu plausible.

III.4.e. Conclusion

Nous avons étudié le profil spectral de la raie de Li I à 670.7 nm avec un laser IR en régime nanoseconde sous air et sous argon pour différentes concentrations du lithium. Pour l'analyse sous argon, la raie n'est pas renversée pour l'ensemble des concentrations étudiées tandis que sous air la raie du lithium est renversée pour les plus fortes concentrations (≥ 0.15 %m).

Nous avons réalisé l'analyse du lithium sous air et sous argon pour une concentration de 18.1 ± 3.2 ppm, en utilisant les mêmes paramètres d'analyse que dans la partie III.1 dans le but de démontrer la faisabilité de l'analyse à basse concentration. Nous avons obtenu des incertitudes relatives de quantification de 19 % et 14 % sous air et sous argon respectivement, permettant ainsi de démontrer qu'il est possible d'effectuer **l'analyse isotopique du lithium à pression atmosphérique avec une faible concentration**. Nous observons que les analyses à basse concentration atteignent des incertitudes de quantification identiques à celles obtenues avec du carbonate de lithium pur (17.7 %m de lithium, partie III.1.a) sans toutefois atteindre les meilleures performances analytiques obtenues avec le laser IR (≤ 10 %). Cependant, il faut noter que les paramètres utilisés, comme la fenêtre d'analyse, n'ont pas été ré-optimisés.

Pour les concentrations supérieures à 0.15 %m, il serait préférable de réaliser l'analyse sous air ce qui permettrait d'obtenir de meilleures performances que sous argon (Cf. partie III.1.a). En effet, sous argon et pour une concentration supérieure à 0.15 %m, bien que les raies ne soient pas renversées elles restent fortement auto-absorbées, jusqu'à être écrêtées. Cette auto-absorption n'est pas corrigée par la courbe d'ajustement prenant en compte une seule raie et est une source d'erreur potentielle supplémentaire pour la détermination de la longueur d'onde. Pour une concentration de 0.15 %m, il serait préférable de réaliser l'analyse sous argon, car sous air le creux d'absorption présente une faible amplitude et nous pouvons nous questionner sur la précision de la détermination de la longueur de ce creux d'absorption. Pour les concentrations inférieures à 0.15 %m, les analyses peuvent aussi bien être réalisées sous air et sous argon avec la raie d'émission, il semble préférable néanmoins d'effectuer les analyses sous argon afin de s'assurer d'une auto-absorption négligeable.

Nous n'avons observé aucun décalage spectral significatif dans les deux cas, ce qui s'explique par le fait que les décalages Stark et Doppler se compensent.

Pour effectuer l'analyse à faible concentration, nous avons utilisé la raie d'émission qui présente une faible largeur spectrale. Notons que dans ce cas, au sens strict on ne peut pas parler de méthode LIBRIS puisque la raie n'est pas renversée. Le principe de mesurer un décalage spectral en fonction de l'abondance isotopique demeure néanmoins.

Enfin, à basse concentration il serait intéressant d'étudier l'évolution temporelle de la raie du lithium afin de sélectionner une fenêtre temporelle optimale et ainsi d'améliorer les performances analytiques. En effet, la fenêtre temporelle optimale devrait dépendre de la concentration et donc du profil spectral de la raie. Dans le cas de l'utilisation de la raie d'émission, il semble préférable de sélectionner une fenêtre temporelle qui minimise l'auto-absorption et la largeur spectrale de la raie, tandis qu'avec l'utilisation du creux d'absorption, il semble préférable de maximiser l'auto-absorption et l'obtention d'un creux de faible largeur spectrale.

Une autre voie d'amélioration consiste à réaliser la modélisation des raies avec l'algorithme CF-LIBS. En caractérisant le plasma au cœur et à la périphérie il serait possible de tenir compte de l'auto-absorption.

III.5. Facteurs influant sur les performances analytiques

Dans cette partie nous allons tenter d'évaluer l'influence de certains facteurs, tels que le rapport signal sur bruit, les coefficients de variation de l'aire et de la largeur spectrale du creux d'absorption, sur l'incertitude de quantification déterminée pour l'ensemble des analyses. Nous allons également discuter de l'influence de la courbe d'ajustement réalisée sur les incertitudes de mesure de la longueur d'onde déterminée dans le cas de spectres présentant un profil spectral complexe.

III.5.a. Facteurs spectraux

Durant les différentes analyses effectuées, nous avons tenté de comprendre quels sont les facteurs influençant l'incertitude relative de quantification ($\frac{\Delta^{6Li}}{6Li}$). Initialement nous avons fait l'hypothèse que la LTMH du creux d'absorption est un facteur important. Cependant, la largeur spectrale à elle seule ne permet pas d'expliquer l'ensemble des incertitudes de quantification obtenues. En effet, nous observons par exemple qu'avec le laser UV sous argon et le laser IR sous air pour un délai de 1 μ s, le creux d'absorption présente la plus faible largeur spectrale (≈ 60 pm) et pourtant nous obtenons une incertitude de 14.6 % dans le premier cas et de 9.9 % dans le second, pour la série 2019 (Cf. partie III.1.a). Nous avons donc supposé que deux autres facteurs pourraient avoir une influence : la qualité du signal d'émission détecté et la répétabilité du plasma, que nous avons évaluées à l'aide du rapport signal sur bruit pour le premier facteur et des coefficients de variation de l'aire et de la largeur spectrale du creux d'absorption pour le second. Cependant, nous n'avons pas mis en évidence l'influence sur l'incertitude de quantification de ces deux facteurs, analyse par analyse.

Le Tableau 16 résume l'incertitude de quantification et les différentes caractéristiques du spectre pour l'ensemble des analyses effectuées dans le chapitre III.

Tableau 16 : Résumé des incertitudes de quantification et des caractéristiques des spectres de la raie obtenues pour l'ensemble des analyses effectuées. Avec : l'incertitude de quantification relative à 50 % de ${}^6\text{Li}$ ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$, exprimée en %), la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (LTMH, exprimée en pm), le rapport signal sur bruit (noté S/B, sans dimension) ; le coefficient de variation de l'aire du creux d'absorption sur l'ensemble des étalons (noté CV_{aire} , exprimé en %) ; le coefficient de variation de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption sur l'ensemble des étalons (noté CV_{LTMH} , exprimé en %).

	Fluence (J/cm ²)	$\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$ (%)	LTMH (pm)	S/B	CV_{aire} (%)	CV_{LTMH} (%)
UV sous air, délai 1 μs	186 ± 11	21.8	375	55	9	7
UV sous argon, délai 1 μs		14.6	63	113	20	17
IR sous air, délai 1 μs		9.9	60	162	38	15
IR sous argon, délai 1 μs		10.2	180 (raie d'émission)	221	21	9
Régime fs, délai 3 μs	55 ± 5	35	90	30	26	9
Régime ns, délai 4 μs		42	146	82	18	6
Régime ns, délai 100 ns		16.7	133	74	10	3.5
UV sous air, délai 20 μs	186 ± 11	14.5	88	26	16	8
UV sous argon, délai 20 μs		75	273	67	42	16
IR sous air, délai 20 μs		21.2	93	72	28	11
IR sous argon, délai 20 μs		28.9	180 (raie d'émission)	113	9	11

Les trois figures qui suivent représentent la corrélation entre l'incertitude de quantification et les facteurs cités pour les différentes analyses réalisées, soit 9 étalonnages indépendants. A noter que nous avons uniquement considéré les analyses réalisées avec le creux d'absorption, du fait que celles réalisées avec la raie d'émission présentent une forte auto-absorption qui n'est pas prise en compte par la courbe d'ajustement.

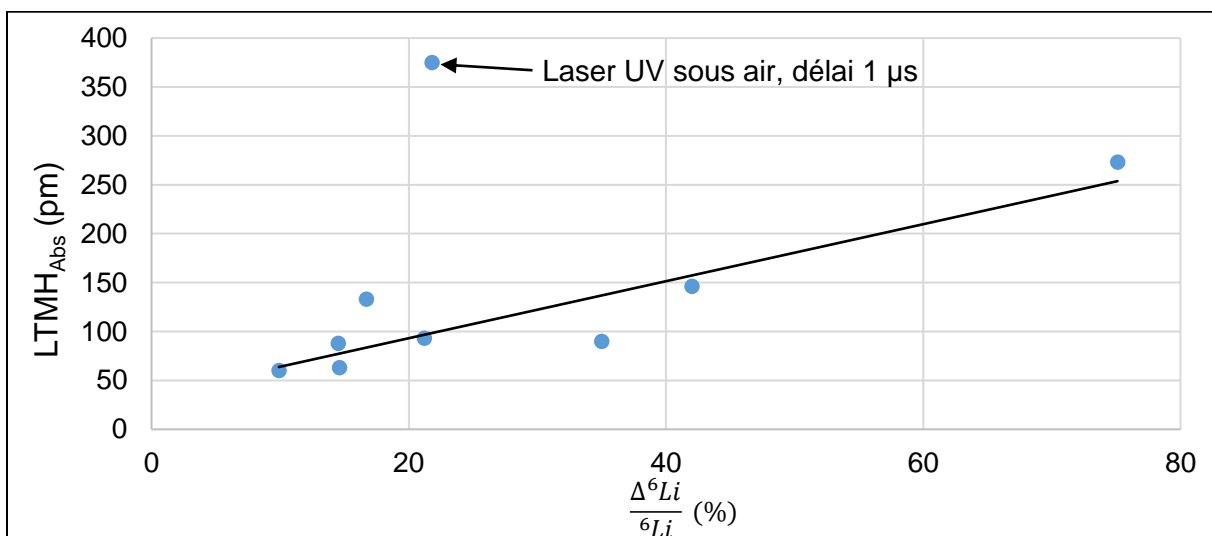


Figure 68 : Largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (LTMH_{Abs}) en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\frac{\Delta {}^6\text{Li}}{{}^6\text{Li}}$), pour les différentes analyses.

La Figure 68 présente la LTMH du creux d'absorption en fonction de l'incertitude relative de quantification pour 9 analyses. Nous observons que l'ensemble des points semble suivre une tendance linéaire comme le montre la droite de régression, excepté dans le cas du laser UV sous air pour un délai de 1 μ s (présenté partie III.1) qui présente une incertitude bien trop faible étant donné la largeur spectrale du creux (375 pm). A noter que la droite de régression a été tracée sans ce point afin de bien mettre en évidence la tendance linéaire. Ainsi en considérant l'ensemble des analyses effectuées, il semblerait que la finesse du creux d'absorption permette de réduire l'incertitude de quantification.

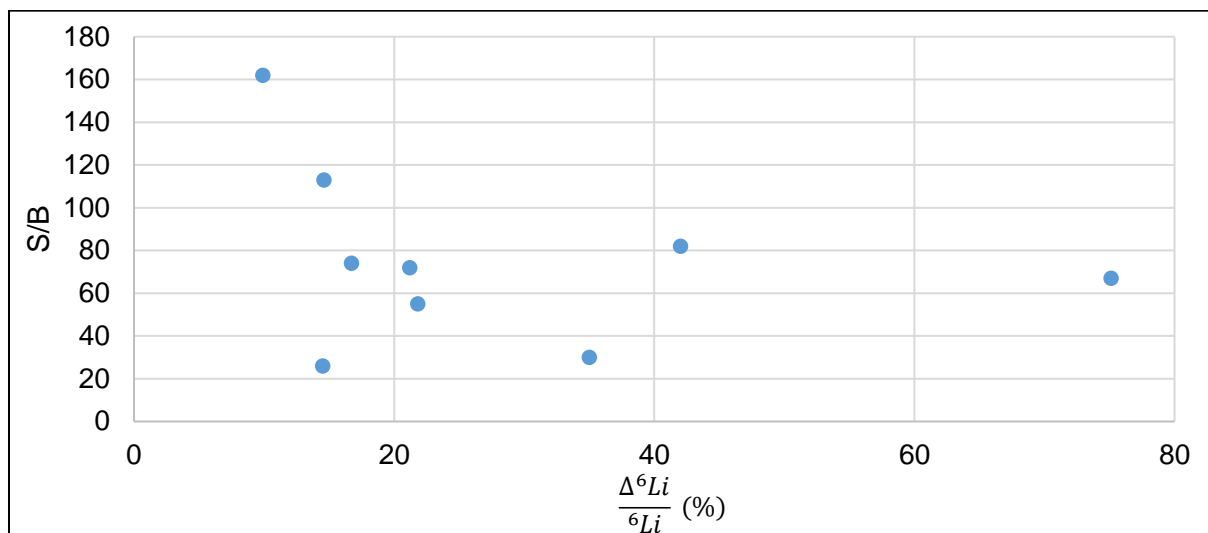


Figure 69 : Rapport signal sur bruit (S/B) en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$), pour les différentes analyses.

La Figure 69 présente le rapport signal sur bruit en fonction de l'incertitude de quantification. Il semble se dégager une légère tendance qui montrerait que plus le rapport signal sur bruit est important plus l'incertitude de quantification est faible. Cependant, les points présentent une dispersion relativement importante qui ne permet pas de conclure clairement sur l'effet de ce facteur.

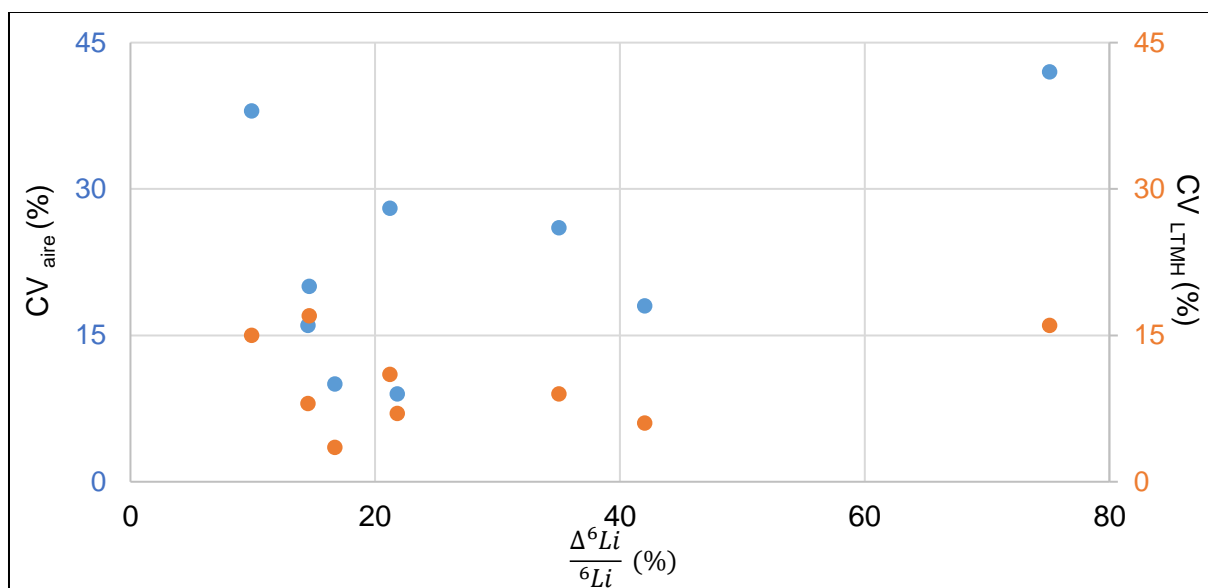


Figure 70 : Coefficients de variation de l'aire du creux d'absorption (CV_{aire} , axe de gauche) et de la largeur totale à mi-hauteur du creux d'absorption (CV_{LTMH} , axe de droite), en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$), pour les différentes analyses.

La Figure 70 présente les coefficients de variation de l'aire et de la LTMH du creux d'absorption en fonction de l'incertitude de quantification. On observe que pour les deux coefficients de variation l'ensemble des points présentent une forte dispersion, ainsi aucune corrélation n'est observable avec l'incertitude de quantification.

Il est à noter que les coefficients de variation permettent de bien estimer la répétabilité du plasma dans le cas où la courbe d'ajustement permet de bien rendre compte du profil spectral de la raie. Cependant, dans le cas des analyses avec le laser IR sous air pour un délai supérieur à 5.5 μs notamment nous avons fréquemment observé des courbes d'ajustement dont l'amplitude des raies sont très largement surestimées (Cf. partie II.3.d.1). Cela pourrait s'expliquer par une largeur spectrale du creux d'absorption proche de celle de la raie d'émission.

Cette observation nous pousse à se demander si le rapport des largeurs spectrales de la raie d'émission et du creux d'absorption (noté $R_{E/A}$) présente une influence sur l'incertitude de quantification, qui pourrait s'expliquer par une détérioration de la détermination de la longueur d'onde déterminée avec la courbe d'ajustement appliquée.

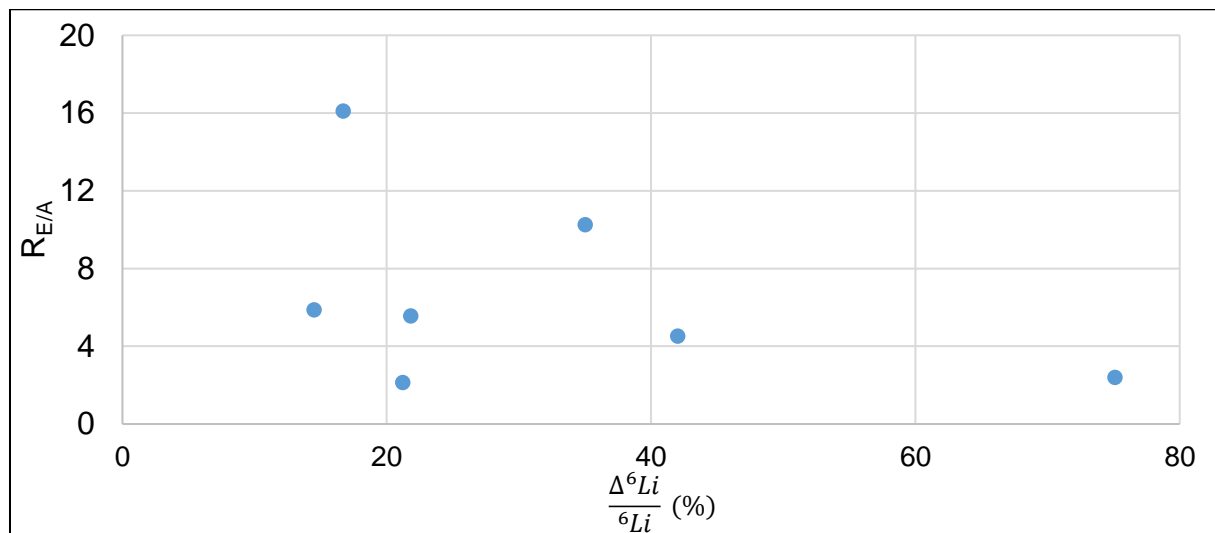


Figure 71 : Rapport des largeurs totales à mi-hauteur de la raie d'émission et du creux d'absorption ($R_{E/A}$) en fonction de l'incertitude relative de quantification ($\Delta^6\text{Li}/^6\text{Li}$), pour les différentes analyses.

La Figure 71 présente le rapport des LTMH de la raie d'émission et du creux d'absorption en fonction de l'incertitude, à noter que seulement 7 points sont présentés du fait que les analyses avec le laser UV sous argon et avec le laser IR sous air pour un délai de 1 μs présentent un profil spectral complexe pour lequel le plasma doit être modélisé avec trois zones afin que la courbe d'ajustement corresponde à l'ensemble du spectre expérimental. Les points semblent avoir une très légère corrélation avec l'incertitude avec une dispersion importante, ce qui indique que si le facteur présente une influence elle reste très faible. Cela pourrait s'expliquer par le fait que pour un rapport $R_{E/A}$ proche de 1 les courbes d'ajustement fournissent des valeurs d'intensité et de largeur spectrale qui ne correspondent pas à la réalité physique, cependant la longueur d'onde déterminée ne présenterait pas de biais important provoqué par ce phénomène.

Nous pouvons donc conclure que notre hypothèse de départ, qui est que la largeur spectrale du creux d'absorption influence la précision d'analyse, semble vérifiée en observant l'ensemble des analyses LIBRIS réalisées avec le creux d'absorption. Tandis que les différents autres facteurs ne semblent pas présenter d'influence significative, ou présentent alors des interactions complexes que nous n'avons pu mettre en évidence.

III.5.b. Limites de la modélisation du plasma en deux zones

La modélisation du plasma en deux zones permet de décrire le spectre expérimental quand le plasma ne présente pas un gradient en température et densité électronique trop important (Cf. partie II.2). Cependant, dans certaines conditions l'ajustement du spectre avec deux fonctions de Lorentz (une positive pour la raie d'émission et une négative pour le creux d'absorption) ne permet pas de bien rendre compte de l'ensemble du profil de la raie et il est alors nécessaire de modéliser le plasma avec un nombre de zones plus important. Dans cette partie nous allons présenter l'un de ces cas limites et comparer les courbes d'ajustement obtenues en modélisant le plasma en deux et trois zones différentes, dont la troisième correspondrait à une partie du plasma présentant une température et densité électronique intermédiaires.

La Figure 72 présente le spectre de la raie de Li I à 670.7 nm dans une condition expérimentale présentant un des profils spectraux les plus complexes, il s'agit de l'analyse avec laser UV sous argon pour un délai de 500 ns, une fluence de 186 ± 11 J/cm² et 30 tirs/cratère (Cf. partie II.3.d). Nous comparons deux courbes d'ajustement réalisées avec deux et trois fonctions de Lorentz sur l'ensemble de la gamme spectrale dans les deux cas.

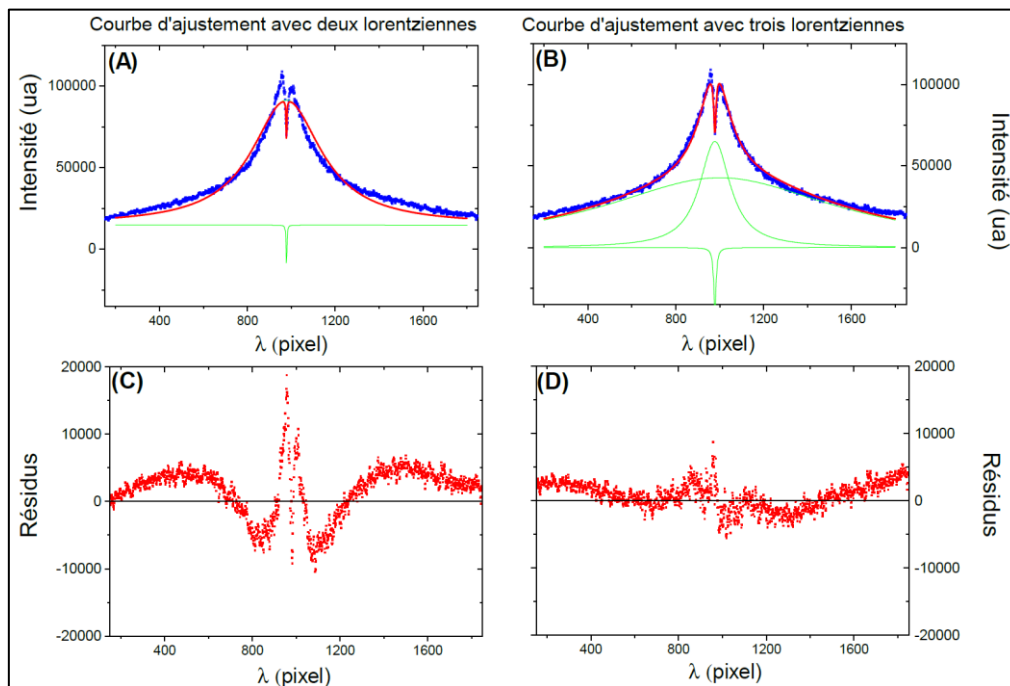


Figure 72 : En haut : spectre LIBS de la raie renversée de Li I à 670.7 nm (courbe bleue), avec un laser UV sous argon pour un délai de 500 ns et courbe d'ajustement (courbe rouge) réalisée avec le logiciel Origin. En bas : les résidus en fonction de la longueur d'onde (λ , exprimée en pixels). Courbe d'ajustement réalisée avec : à gauche, deux Lorentziennes (courbes vertes) une positive pour la raie d'émission + une négative pour le creux d'absorption + fond continu ; à droite courbe d'ajustement réalisée avec trois Lorentziennes (courbes vertes), deux Lorentziennes positives pour les raies d'émission et une autre négative pour le creux d'absorption + fond continu.

La Figure 72 (A) présente la courbe d'ajustement réalisée avec deux fonctions de Lorentz. Nous observons que la courbe d'ajustement réalisée avec deux fonctions de Lorentz (une raie d'émission et un creux d'absorption) ne permet pas de bien rendre compte du profil spectral de la raie d'émission et du creux d'absorption. Cela s'observe sur la Figure 72 (C) avec des résidus très importants, qui varient entre 20000 et -10000 au centre de la raie. Alors que dans le cas de la courbe d'ajustement réalisée avec trois fonctions de Lorentz, présenté Figure 72 (B), la courbe d'ajustement permet de prendre en compte l'ensemble du profil. La courbe

d'ajustement et le spectre expérimental conservent toutefois un léger écart, sur les ailes ainsi que sur le sommet de la raie, ce qui s'observe dans la Figure 72 (D) par des résidus relativement importants dans ces parties du spectre. Cette observation semble indiquer que le plasma présente un gradient en température et densité électronique important, à tel point que la courbe d'ajustement réalisée avec trois fonctions de Lorentz ne rend pas totalement compte de l'ensemble du profil spectral.

Dans ce cas expérimental on peut donc penser qu'il serait nécessaire de modéliser le plasma par un nombre de zones plus important afin de parfaitement rendre compte de l'ensemble du profil de la raie. Il serait donc intéressant d'évaluer le degré de non uniformité du plasma en utilisant l'outil de simulation de spectres développé au laboratoire LP3, ce qui permettrait de confirmer ces observations et de déterminer la courbe d'ajustement à réaliser.

Afin de réaliser une courbe d'ajustement avec deux Lorentziennes qui prennent en compte le creux d'absorption, il est nécessaire de diminuer la plage spectrale comme nous avons dû le faire pour les analyses avec le laser UV sous argon et IR sous air pour un délai de 1 μs et 10 tirs par cratère (Cf. partie III.1.a), où la plage spectrale utilisée est d'environ 0.4 nm et 0.8 nm respectivement et malgré cette plus faible gamme spectrale nous avons obtenu une incertitude relative de quantification inférieure à 11 % avec le laser IR sous air pour les deux séries d'analyses.

La question qui se dégage de ces observations est donc : est-ce que l'utilisation de courbe d'ajustement avec trois raies peut permettre d'améliorer la précision sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption ? Ceci constitue une perspective de ce travail.

Conclusion

Dans ce troisième chapitre nous avons abordé les aspects analytiques de l'analyse LIBRIS, en caractérisant ses performances dans diverses conditions expérimentales dans le but de déterminer les conditions optimales. Nous avons également mis en évidence certaines limites de la technique.

Dans les deux premières parties de ce chapitre, nous avons estimé l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ pour comparer les performances des étalonnages obtenus avec une durée d'impulsion nanoseconde et femtoseconde, un laser UV et IR en régime nanoseconde, sous air et sous argon. Par ailleurs, nous avons démontré la reproductibilité de ces performances en répétant les analyses un an plus tard. En effet, nous avons obtenu les mêmes tendances sur l'incertitude de quantification pour les deux séries et dans l'ensemble des conditions étudiées. L'analyse avec le laser IR sous argon a été effectuée avec la raie d'émission du fait de l'absence de raie renversée et a permis d'obtenir une des meilleures précisions, démontrant ainsi que l'analyse isotopique est également possible avec la raie d'émission.

Nous avons mis en évidence que **l'analyse avec le laser IR en régime nanoseconde pour un délai de 1 μs et une fluence de 186 J/cm², permet d'obtenir la meilleure précision avec des incertitudes inférieures à 11 %**, et qui présente une bonne reproductibilité avec des variations d'incertitude inférieures à 3 % à un an d'intervalle. Les analyses à long délai avec un laser IR en régime nanoseconde et femtoseconde pour une fluence de 55 J/cm² démontrent des performances analogues malgré des durées d'impulsions différentes. A noter qu'il est très prochainement prévu de réaliser l'étalonnage en régime femtoseconde avec un court délai, malgré une largeur spectrale du creux d'absorption importante, afin de comparer l'incertitude obtenue à celle de l'analyse déjà réalisée en régime nanoseconde pour un délai

de 100 ns. Cela permettra de compléter l'étude de l'influence du régime d'ablation sur les performances de la technique LIBRIS.

Durant les différentes analyses effectuées, nous avons tenté de comprendre quels sont les facteurs influençant les performances analytiques. Pour cela nous avons corrélié l'incertitude relative de quantification obtenue avec la largeur spectrale, les coefficients de variation de l'aire et de la LTMH de la raie utilisée mais aussi avec le rapport signal sur bruit. En analysant l'ensemble des étalonnages réalisés avec le creux d'absorption, soit 9 étalonnages indépendants, nous avons pu observer que la finesse du creux d'absorption semble bien avoir une influence positive sur l'incertitude de quantification. Les différents autres facteurs étudiés ne présentent pas de corrélation significative avec cette dernière.

Les différentes séries de mesures réalisées ont permis de mettre en évidence la présence de décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler. Par ailleurs, nous avons pu mettre en évidence que ces décalages spectraux dépendent très fortement de la matrice de l'échantillon. Ainsi la première limitation de la méthode est le fait de devoir **réaliser l'analyse avec des étalons de même matrice que l'échantillon**.

Nous avons tenté de contourner cette limitation en réalisant des analyses à plus long délai, dans le but d'obtenir des décalages spectraux Stark et Doppler négligeables et ainsi de pouvoir effectuer la quantification sans étalons. Les analyses à 20 μ s de délai dans les différentes conditions expérimentales **avec une matrice de carbonate de lithium**, ont abouti à **des décalages spectraux plus faibles** et vers le rouge, permettant de réaliser l'analyse sans étalons avec un biais plus faible, malgré une incertitude moins bonne qu'à court délai. Par ailleurs, l'analyse à 20 μ s reste **toujours fortement influencée par les effets de matrice** comme observé avec l'analyse d'une pastille d'hydroxyde de lithium, qui présente toujours un décalage important vers le bleu dans les différentes conditions.

En perspective, étant donné que les décalages spectraux Stark et Doppler ne sont pas totalement négligeables en utilisant un délai de mesure plus important, nous avons proposé une méthode qui consiste à déterminer ces décalages spectraux en caractérisant la température et la densité électronique en périphérie et en déterminant la position spectrale du creux d'absorption de deux raies renversées du lithium sous forme neutre. Cette solution nécessite cependant la connaissance des paramètres d'élargissement et de décalage Stark avec une bonne précision, ce qui n'est pas le cas à l'heure actuelle.

Un autre point d'amélioration qui semble crucial est l'étude et l'amélioration de la courbe d'ajustement réalisée dans le but d'améliorer la précision de la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption. En effet, dans certaines conditions l'approximation du plasma en deux zones ne permet pas de bien rendre compte de l'ensemble du profil spectral de la raie. Dans certains cas, il serait nécessaire d'ajouter une troisième zone intermédiaire en température et densité, ce qui peut être mis en évidence par la modélisation de spectre par le biais de l'outil de simulation développé au laboratoire LP3. Par ailleurs, l'évaluation du degré de non uniformité du plasma avec l'algorithme CF-LIBS pourrait servir à sélectionner une fenêtre temporelle pour laquelle le gradient de température et de densité n'est pas trop important.

Conclusion générale et perspectives

L'analyse isotopique de terrain est un besoin grandissant dans le secteur du nucléaire. On peut citer différents secteurs d'applications, tel que la fusion nucléaire, le démantèlement d'installations et le retraitement de combustibles usés, la lutte pour la non-prolifération ainsi que lutte anti-terroriste. Le développement d'une technique d'analyse isotopique de terrain peut ainsi porter sur différents isotopes d'intérêt, dont par exemple les isotopes de l'hydrogène, du bore, de l'uranium, du plutonium et du lithium.

La spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser (LIBS) est une technique adaptée à l'analyse élémentaire de terrain ou en ligne. En effet, il s'agit d'une technique tout optique permettant d'effectuer l'analyse de solides rapide, sans préparation d'échantillon, à pression atmosphérique et à distance. Ses caractéristiques la rendent particulièrement utile pour l'analyse en milieu extrême ou de matériaux fortement irradiants. Toutefois, en contrepartie des avantages de cette technique, la LIBS présente des limites de détection et une fidélité plus élevées que les techniques de spectrométrie de masse, qui la limitent à des applications pour lesquelles les concentrations élémentaires sont suffisamment importantes.

La technique LIBS est très largement employée pour l'analyse élémentaire. Cependant, pour l'analyse isotopique elle est limitée par le faible décalage isotopique des raies atomiques ($\approx 1-16$ pm) comparé à l'élargissement spectral des raies dans le plasma induit principalement par effet Stark. Ainsi, les analyses isotopiques de l'hydrogène, du bore et de l'uranium sont réalisables avec un système LIBS classique à pression atmosphérique, tandis que l'analyse isotopique du lithium et du plutonium ne sont pas démontrées à ce jour à pression atmosphérique. En effet les raies de ces deux éléments qui ont les décalages isotopiques les plus importants présentent également une structure fine qui, ajoutée à un élargissement spectral par effet Stark important, empêche de discerner les raies des différents isotopes.

Cependant, une technique dérivée de la LIBS développée au sein de notre laboratoire permet de contourner cette limitation et ainsi de réaliser l'analyse isotopique à pression atmosphérique, il s'agit de la spectrométrie d'auto-absorption induite par ablation laser pour l'analyse isotopique (LIBRIS pour *Laser Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry*). Cette technique exploite la corrélation entre la position spectrale d'une raie non résolue et l'abondance isotopique.

Cette première thèse sur le sujet **a donc consisté au développement et l'optimisation de la technique LIBRIS pour l'analyse isotopique du lithium à pression atmosphérique, dans le but à terme de permettre d'effectuer l'analyse de terrain ou en ligne.**

Le développement de cette technique a tout d'abord porté sur l'étude de l'évolution temporelle du profil spectral de la raie résonante de Li I à 670.7 nm, en fonction de trois facteurs expérimentaux d'influence majeure : la longueur d'onde du laser d'ablation en régime nanoseconde (266 et 1064 nm), la composition du milieu ambiant (argon et air), et la durée d'impulsion du laser d'ablation (nanoseconde et femtoseconde).

L'ajustement du profil de la raie renversée par deux lorentziennes nous a permis d'interpréter la densité électronique au cœur et à la périphérie du plasma ainsi que l'épaisseur optique de la raie, grâce à la détermination de la largeur et de l'intensité de la raie d'émission et du creux d'absorption.

Nous observé que la largeur spectrale du creux d'absorption est faible à court délai avec le laser IR sous air et avec le laser UV sous argon, puis augmente dans les deux cas avec le délai. Dans le cas de l'analyse avec le laser UV sous air en revanche, la largeur spectrale du

creux d'absorption ne varie pas significativement avec le délai et est importante. Grâce au coefficient de transmission du plasma nous avons évalué l'épaisseur optique du milieu et donc l'importance du phénomène d'auto-absorption, nous permettant ainsi de comprendre l'évolution temporelle de la largeur spectrale du creux d'absorption. En effet, les variations temporelles du creux d'absorption s'expliquent par une densité électronique à la périphérie du plasma qui diminue et une épaisseur optique qui augmente avec le délai, de façon plus ou moins prononcée selon les conditions. Nous avons observé que l'ablation sous air aboutit à une épaisseur optique plus importante que sous argon, ce qui provient d'un plasma moins uniforme sous air.

En régime d'ablation femtoseconde, la largeur spectrale du creux d'absorption, est importante à court délai puis diminue. En régime nanoseconde elle est faible à court délai, passe par un maximum, puis diminue à plus long délai. Enfin, l'épaisseur optique du milieu est relativement faible à très court délai, augmente rapidement et diminue plus lentement par la suite dans les deux cas.

Au-delà des interprétations réalisées dans le but de comprendre la physique du phénomène, ces résultats nous ont avant tout servi à sélectionner les fenêtres temporelles optimales pour l'analyse LIBRIS.

A la suite de l'étude du profil spectral de la raie pour les différentes conditions expérimentales, nous avons décidé de sélectionner des **fenêtres temporelles** permettant d'obtenir une **faible largeur spectrale du creux d'absorption** afin d'optimiser les performances de l'analyse LIBRIS. Ce critère conduit à choisir un délai court en régime nanoseconde, et un délai long en régime femtoseconde.

Grâce à la mesure d'une lampe à cathode creuse de lithium, nous avons pu mettre en évidence la présence **d'une dérive spectrale** rédhibitoire pour l'analyse LIBRIS, que nous avons attribuée à de faibles variations localisées de la température dans le spectromètre. Nous avons donc développé une technique de correction permettant de s'affranchir de cette dérive spectrale et d'obtenir une incertitude sub-picométrique sur la longueur d'onde du creux d'absorption.

Les performances de l'analyse LIBRIS ont été évaluées sur la base de l'incertitude relative de quantification à 50 % de ${}^6\text{Li}$ dans les différentes conditions expérimentales. Ainsi nous avons pu mettre en évidence que l'analyse LIBRIS permet d'effectuer **l'analyse isotopique directe du lithium à pression atmosphérique avec une incertitude relative de l'ordre de 10 % dans les conditions les plus favorables** tout en conservant les avantages inhérents à un système LIBS classique. Il est à noter que cette méthode ne permet l'analyse isotopique qu'en présence de **seulement deux isotopes d'un même élément** chimique.

L'ablation IR permet d'obtenir de meilleures incertitudes de quantification par rapport à l'ablation UV. L'ablation en régime femtoseconde aboutit à des incertitudes de quantification équivalentes à l'ablation en régime nanoseconde pour des fenêtres temporelles comparables.

Nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur l'incertitude de quantification en considérant l'ensemble des étalonnages réalisés avec le creux d'absorption, soit 9 séries de mesures indépendantes. Cette « méta-analyse » semble indiquer que **la largeur spectrale du creux d'absorption est bien corrélée aux bonnes performances analytiques**. Cependant nous n'avons observé aucune corrélation significative avec les coefficients de variation et le rapport signal sur bruit. Un autre facteur qui entre en jeu et qui s'avère plus complexe à évaluer est le profil spectral de la raie. En effet, les courbes d'ajustement effectuées font l'hypothèse d'un plasma à deux zones, permettant de décrire le profil spectral

réel quand le gradient de température et de densité électronique n'est pas trop important, ce qui n'est pas toujours vérifié et qui dans ce cas peut être une source d'erreur supplémentaire.

Par ailleurs, nous avons mis en évidence **d'importants effets de matrice** qui s'expriment au travers de **décalages spectraux produits par effet Stark et Doppler** et qui dépendent fortement des caractéristiques du plasma. Le décalage Stark provoque systématiquement un décalage vers le bleu tandis que l'effet Doppler peut aussi bien provoquer un décalage vers le bleu que vers le rouge. Du fait de ces décalages il est nécessaire de réaliser **l'analyse avec des étalons de même matrice** que les échantillons afin de **conserver une bonne justesse**.

Nous avons mis en évidence qu'il est possible de **réduire ces décalages spectraux** en effectuant les **mesures à long délai**. Dans le cas de la matrice de carbonate de lithium, ces décalages spectraux sont abaissés de -0.3 pm à + 2.9 pm pour les différentes conditions expérimentales, permettant ainsi de **déterminer l'abondance en ^6Li sans étalons** avec un biais compris entre 5 à 9 % at. contre 4 à 27 % at. à court délai. Cependant, l'analyse LIBRIS à long délai reste **fortement influencée par la matrice**, comme l'a montré l'analyse d'une pastille d'hydroxyde de lithium pour laquelle les décalages spectraux restent importants et vers le bleu dans l'ensemble des conditions expérimentales (compris entre -5.7 et -11.8 pm).

Enfin, nous avons démontré la **faisabilité de l'analyse isotopique à pression atmosphérique** avec cette technique **pour une faible concentration en lithium** (18.1 ± 3.2 ppm). Pour cela nous avons mesuré le décalage spectral de la raie d'émission et nous avons obtenu des performances similaires à celles obtenues pour une forte concentration (incertitudes de 14 % et 19 %).

Des travaux supplémentaires demeurent toutefois nécessaires, afin notamment d'évaluer voire de quantifier les différents facteurs influant sur les performances analytiques de cette méthode par le biais de la modélisation et simulation. Une première approche serait de caractériser le degré de non uniformité et d'estimer les caractéristiques physiques dans les différentes zones du plasma pour les diverses conditions expérimentales d'analyse, grâce à la modélisation du spectre. Ainsi il serait possible de déterminer la courbe d'ajustement à appliquer pour chaque condition, tout en fixant les paramètres des différentes raies grâce à l'estimation des caractéristiques dans les diverses zones du plasma dans le but de limiter le nombre de degré de liberté et ainsi d'améliorer les performances. De plus, grâce à la connaissance des caractéristiques dans les diverses zones du plasma, il serait possible de simuler des spectres représentatifs de chaque condition expérimentale et ainsi d'évaluer l'influence des différents facteurs sur les performances analytiques. Enfin, une deuxième approche plus simple et moins longue consisterait à utiliser la modélisation CF-LIBS afin de déterminer le degré de non-uniformité du plasma pour les différentes conditions expérimentales et sélectionner les fenêtres temporelles pour lesquelles la largeur spectrale du creux d'absorption ainsi que le degré de non-uniformité sont les plus faibles.

Afin de réaliser l'analyse isotopique sans étalons et indépendamment de la matrice, une deuxième stratégie peut être envisagée, nommée « la méthode à deux raies renversées ». Elle consiste à quantifier les décalages spectraux Stark et Doppler en utilisant deux raies renversées du lithium. Grâce à la détermination précise de la longueur d'onde du creux d'absorption de ces deux raies, ainsi que de la densité et température électronique à la périphérie, il serait possible de déterminer l'abondance en ^6Li . Cependant, afin d'obtenir des performances analytiques acceptables il est nécessaire de connaître les paramètres d'élargissement et de décalage Stark des deux raies avec une bonne précision.

Nous avons débuté la préparation d'un système d'analyse en boîte à gants qui reste à poursuivre, l'objectif est d'étudier l'analyse isotopique de l'uranium avec les techniques LIBS, LAMIS et LIBRIS à pression atmosphérique et de comparer leurs performances analytiques. Il faut également noter que le développement de la technique LIBRIS sur le plutonium est une perspective très intéressante du fait que l'analyse à pression atmosphérique reste à ce jour impossible et trouve différentes applications dans le secteur nucléaire.

Nous avons vu que l'utilisation de techniques d'analyse spectroscopique des plasmas d'ablation laser utilisant l'absorption, l'absorption amplifiée (LAAS et LA-CRDS) et la fluorescence (LA-LIF), permet d'obtenir des raies de très faible largeur spectrale permettant l'analyse isotopique, cependant l'utilisation d'un laser accordable ne permet les mesures que pour des transitions bien définies, rendant la technique moins universelle. Une étude a donc débuté afin d'évaluer la faisabilité du couplage entre l'ablation laser et la mesure d'absorption large bande de source incohérente amplifiée en cavité (IBBCEAS). Un tel couplage permettrait d'analyser différentes zones spectrales et rendant de fait la technique applicable à plusieurs éléments.

Annexe 1 : Etude de faisabilité de l'analyse LAMIS du Lithium

Le principe général de l'analyse LAMIS, consiste à utiliser l'émission moléculaire et permet dans certains cas d'obtenir un décalage isotopique significativement plus important qu'avec l'émission atomique neutre et ionique (Cf. partie I.3.b). Cette technique permet ainsi d'effectuer l'analyse isotopique de certains éléments chimiques tout en conservant les avantages inhérents à la LIBS pour l'analyse *in situ* ou en ligne. Le décalage isotopique moléculaire est généralement important pour les éléments légers, du fait d'une différence de masse relative entre les différents isotopes par rapport à la masse de la molécule importante dans le cas de ces éléments.

D'après la différence de masse entre isotopes présentée Tableau 1 (P. 57), l'utilisation de l'émission moléculaire pour l'analyse isotopique du lithium devrait être particulièrement intéressante, mais n'est cependant pas présentée Figure 19 (Cf. partie I.3.b.2) et jusqu'à présent aucun développement de l'analyse LAMIS du lithium n'a été présenté dans la littérature. De plus, aucune analyse LIBS à pression atmosphérique ne permet d'effectuer l'analyse isotopique de cet élément chimique à cause de la présence de la structure fine sur la seule raie résonante disposant d'un décalage isotopique significatif (Cf. Figure 10 (C)).

Une partie de notre étude a donc tout d'abord consisté à comprendre pourquoi l'analyse LAMIS n'a pas été appliquée à cet élément.

A1.1. Etude expérimentale

Au préalable, il a été nécessaire d'identifier des espèces moléculaires constituées de l'élément d'intérêt (le lithium) et susceptibles de se former dans le plasma. Ces molécules sont : le dimère de lithium (Li_2), le nitrure de lithium (LiN), l'oxyde de lithium (LiO), l'hydruure de lithium (LiH) et des halogénures de lithium (LiX), avec comme halogènes le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) et l'iode (I).

Pour les 3 premières molécules (Li_2 , LiO , LiN) les analyses ont été effectuées avec une pastille de carbonate de lithium (Li_2CO_3) sous air ambiant car l'oxygène ainsi que l'azote sont présents en grande quantité dans l'air.

Pour les autres molécules, il a été nécessaire d'effectuer les analyses sur des mélanges de poudres dépendant de la molécule étudiée. Ainsi pour $LiCl$, il a été mélangé du carbonate de lithium (Li_2CO_3) avec du chlorure de sodium ($NaCl$), ainsi les 2 constituants de la molécule recherchée sont présents dans le plasma d'ablation.

Par la suite, différentes mesures LIBS ont été effectuées avec un spectromètre à échelle permettant d'obtenir des spectres sur une large bande (de 200 à 900 nm), puis avec un spectromètre à réseau (avec un réseau de 2400 traits/mm et une focale de 1 m) beaucoup plus sensible mais ne permettant d'obtenir un spectre que sur une faible largeur spectrale (quelques nm).

Le spectromètre à échelle permet ainsi de balayer rapidement l'ensemble de la gamme spectrale à la recherche de bandes moléculaires. Le spectromètre à réseau permet d'étudier des plages spectrales bien spécifiques où des bandes moléculaires ont été observées par diverses techniques d'analyses spectroscopiques (notamment dans des plasmas d'arc d'après le livre de Pearse et Gaydon de 1976 [130]).

Les analyses ont été réalisées avec des délais plus longs qu'en LIBS standard. Les délais sélectionnés sont de 4 μ s, 5 μ s, 10 μ s et même 30 μ s, délais généralement utilisés en LAMIS et qui constituent un compromis entre refroidissement du plasma donc formation moléculaire et émission optique suffisante pour être détectable.

Les analyses réalisées avec le spectromètre à échelle ainsi qu'avec le spectromètre à réseau **n'ont pas permis d'observer des bandes moléculaires pour l'ensemble des délais sélectionnés.**

A1.2. Explication théorique

Une molécule diatomique sera détectable si elle est d'une part, présente en quantité significative dans le plasma et d'autre part si elle émet un rayonnement suffisamment important dans la bande spectrale accessible au système de détection. Afin d'évaluer cela, deux grandeurs physiques caractéristiques de la molécule sont à prendre en compte. Il s'agit de :

- **L'énergie de dissociation** de la molécule concernée (D_0). Cette énergie caractérise la force de liaison de la molécule diatomique, ainsi une molécule disposant d'une énergie de dissociation élevée sera difficile à dissocier et donc sera présente en grande quantité dans le plasma pour une température donnée.

- L'énergie d'un **niveau électronique excité** de la molécule (T_u). Si ce dernier est suffisamment **bas en énergie (disposant de transitions radiatives)** alors l'espèce sera facilement détectable en émission optique.

A titre d'exemple, dans le cas du carbone deux molécules sont potentiellement intéressantes, le monoxyde de carbone (CO) et le nitrure de carbone (CN). Toutes deux disposent d'une énergie de dissociation (D_0) importante avec 7.8 eV pour le CN et 11.1 eV pour le CO [131], [102]. Ainsi elles sont toutes deux présentes en quantité significative, cependant la molécule CN sera 300 fois moins abondante dans un plasma à 5000 K que la molécule CO . Pourtant, CO est indétectable du fait d'un niveau d'excitation (T_u) très élevé (10.78 eV, transition $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$) tandis que celui de CN est beaucoup plus bas (3.19 eV, transition $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) et permet de mesurer cette molécule en émission optique.

Pour le lithium, les énergies de dissociation des diverses espèces moléculaires diatomiques sélectionnées sont présentées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Valeurs d'énergie de dissociation (D_0 , exprimé en eV), des niveaux électroniques excités (T_u) et des transitions associées, des molécules diatomiques étudiées.

Molécule	D_0 (eV)	Sources	Transition	T_u (eV)	Sources
LiO	(3.5 ± 0.07)	A. Boldyrev et al., 1993 [132]	$2\Sigma^+$	0.38	D. T. Grow et al., 1977 [133]
			$4\Sigma^-$	2.36	
		A.A. Radzig et al. 1985 [102]	$2\Sigma^-$	2.53	
			2Δ	4.65	
			$2\Sigma^+$	6.88	
			4Π	2.93	
Li₂	1.03	G. R. Somayajulu, 1960 [134]	$B^1\Pi_u$	2.53	A. A. Radzig et al., 1985 [102]
LiH	2.4		$A^1\Sigma_u^+$	1.74	
LiF	5.95 (5.92 A. Boldyrev et al., 1993 [132])		$A^1\Sigma^+$	3.22	
LiCl	5.0 (4.95 A. Boldyrev et al., 1993)	A.A. Radzig et al. 1985 [102]			
LiBr	4.35	R. S. Berry et W. Klemperer, 1957 [135]	$Li(^2S) + Br(^2P_{3/2})$	$\cong 4$	
LiI	3.5		$Li(^2S) + I(^2P_{3/2})$	$\cong 3.5$	
LiN	0.34	A. Boldyrev et al., 1993 [132]	$3\Pi_r$	4.25	A. Boldyrev et al., 1993 [132]
		A.A. Radzig et al. 1985 [102]	$1\Sigma^+$	2.17	

Le Tableau 17 montre que l'émission optique des molécules de lithium pourrait être détectable dans les conditions d'un plasma LIBS typique car les niveaux d'excitation en jeu n'ont pas des énergies très élevées. En revanche, on peut observer que les énergies de dissociation sont faibles par rapport à CO et CN. Il est donc probable que ces molécules ne puissent pas exister suffisamment longtemps dans le plasma pour être mesurées, notamment celles qui sont susceptibles de se former dans l'air ambiant (*LiO*, *LiN*, *Li₂*).

On peut en conclure que l'analyse isotopique du lithium par la technique LAMIS n'est pas réalisable dans des conditions standards pour ces molécules, ce qui expliquerait qu'aucune mention ne soit faite dans la littérature.

Annexe 2 : Estimation de la précision de la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption par ajustement de la raie renversée

Afin d'estimer les performances (fidélité et justesse) obtenues sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption de la raie résonante du lithium, grâce à l'utilisation de la courbe d'ajustement, des spectres ont été simulés.

Dans le but de simuler des spectres représentatifs, un spectre expérimental a été utilisé comme référence. Il s'agit du spectre obtenu par ablation nanoseconde avec le laser IR sous air ambiant, avec un délai de 1 μ s et une largeur de porte de 500 ns (conditions dans lesquelles les performances analytiques sont les meilleures, Cf. partie III.1). Les spectres simulés et expérimentaux sont présentés Figure 73.

En simulant un spectre, les caractéristiques des raies d'émission et d'auto-absorption (longueur d'onde, largeur totale à mi-hauteur, amplitude) mais également l'ensemble des autres caractéristiques du spectre (fond continu, bruit aléatoire) sont ainsi connus avec exactitude.

Nous avons appliqué un bruit aléatoire constant sur l'ensemble du spectre, ce qui correspond donc au cas où le bruit de photons est négligeable et où le bruit obtenu provient majoritairement du bruit de source, comme précisé dans le manuscrit de thèse de C. Maury [136].

Chaque spectre simulé est constitué de 2 Lorentziennes, une positive (raie d'émission) et l'autre négative (creux d'absorption), d'un fond continu et d'un bruit aléatoire avec des bornes connues. La raie d'émission présente une largeur à mi-hauteur 10 fois plus importante que celle de la raie auto-absorbée (Cf. Tableau 18).

Le Tableau 18 indique les paramètres fixés pour l'obtention des spectres simulés.

Tableau 18 : Paramètres de simulations de spectre.

Paramètres fixés pour la simulation des spectres :		
	Raie d'émission	Creux d'absorption
Largeur à mi-hauteur (pm)	411	41
Longueur d'onde (nm)	670.7817(5)	670.7869(8)
Amplitude (ua)	30 000	10 000
Bruit aléatoire (ua)	300	(limite min et max)
Fond continu (ua)	1500	

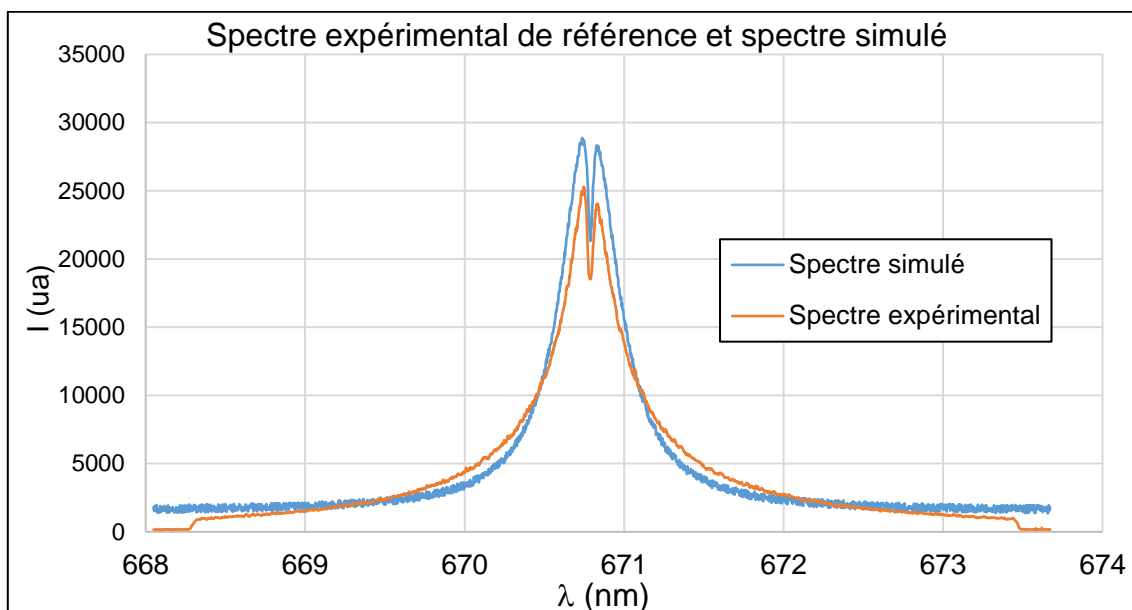


Figure 73 : Comparaison du spectre simulé (courbe bleue) et du spectre LIBS expérimental de référence (courbe rouge).

Ainsi 30 spectres sont simulés avec les mêmes caractéristiques (seul le bruit aléatoire varie mais reste compris dans les mêmes bornes, montrés Figure 74). Les courbes d'ajustement sont réalisées sur ces 30 spectres et les paramètres de ces courbes d'ajustement sont utilisés pour estimer la fidélité et la justesse de ce protocole.

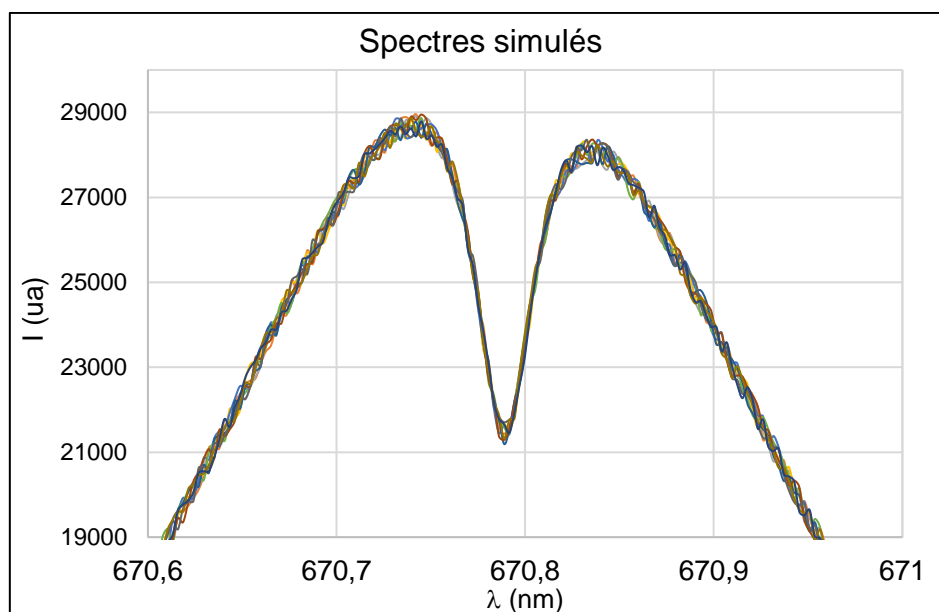


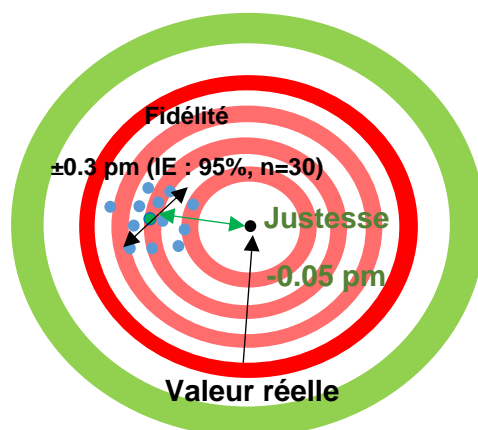
Figure 74 : Spectres simulés avec les mêmes caractéristiques.

Le Tableau 19 montre les performances obtenues sur ces 30 spectres.

Tableau 19 : Fidélité et justesse de la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption via la réalisation de courbe d'ajustement.

Précision (pm)	0.3 pm (incertitude élargie : n=30 ; $\alpha=95\%$)
Biais (pm)	-0.05 pm
Longueur d'onde moyenne trouvée (nm)	670.7870 \pm 0.0003 nm
Longueur d'onde exacte (nm)	670.7869(8)

On observe Tableau 19 que la longueur d'onde moyenne estimée avec son incertitude élargie associée ($IE = \pm 0.3 \text{ pm}$) englobe bien la valeur réelle, cette **méthode est juste**. L'incertitude élargie obtenue de 0.3 pm correspond à 1.9 % du décalage isotopique obtenu ($IS = 15.8 \text{ pm}$), ce qui signifie que la **méthode est fidèle** par rapport à la variation spectrale maximum (IS).



La détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption a également été effectuée sans courbes d'ajustement mais en sélectionnant la longueur d'onde correspondant à l'intensité lumineuse la plus faible au niveau du creux d'absorption, dans un but de comparaison. Les performances obtenues avec cette autre méthode sont indiquées Tableau 20.

Tableau 20 : Fidélité et justesse de la détermination de la longueur d'onde du pic d'auto-absorption sans réalisation de courbe d'ajustement.

Précision (pm)	3.7 pm (incertitude élargie : n=30 ; $\alpha=95\%$)
Biais (pm)	-0.5 pm
Longueur d'onde moyenne trouvée (nm)	670.787 \pm 0.0037 nm
Longueur d'onde exacte (nm)	670.7869(8)

Le Tableau 20 montre que la précision avec cette dernière méthode est 12 fois moins bonne ($\pm 3.7 \text{ pm}$) qu'en utilisant une courbe d'ajustement ($\pm 0.3 \text{ pm}$). Le biais est également augmenté d'un facteur 10 avec la méthode n'utilisant pas de courbes d'ajustement (-0.5 pm contre -0.05 pm avec courbes d'ajustement).

La répétabilité sur la détermination de la longueur d'onde avec une courbe d'ajustement utilisant le même spectre (estimation de l'erreur numérique) a été évaluée à $4 * 10^{-4} \text{ pm}$. Cette part de l'erreur est négligeable face aux erreurs engendrées par la présence de bruit aléatoire

et la variation des conditions physiques du plasma entre chaque répétition des mesures LIBS (répétabilité de l'analyse).

Influence du rapport signal sur bruit sur la précision et la justesse :

Nous avons également évalué l'influence du rapport signal sur bruit sur la précision et la justesse de la détermination de la courbe d'ajustement. Pour cela nous avons simulé des spectres présentant les mêmes caractéristiques (Cf. Tableau 18), mais avec différentes bornes du bruit aléatoire (Figure 75). Nous avons appliqué des bruits de 300, 600, 1200 et 2400 pour une intensité de la raie d'émission de 30 000, ce qui correspond à des rapport signal sur bruit (S/B) respectivement de 100, 50, 25, 12.5. Chacune des valeurs fournies correspond à 10 répétitions suite à la simulation de 10 spectres pour chaque condition.

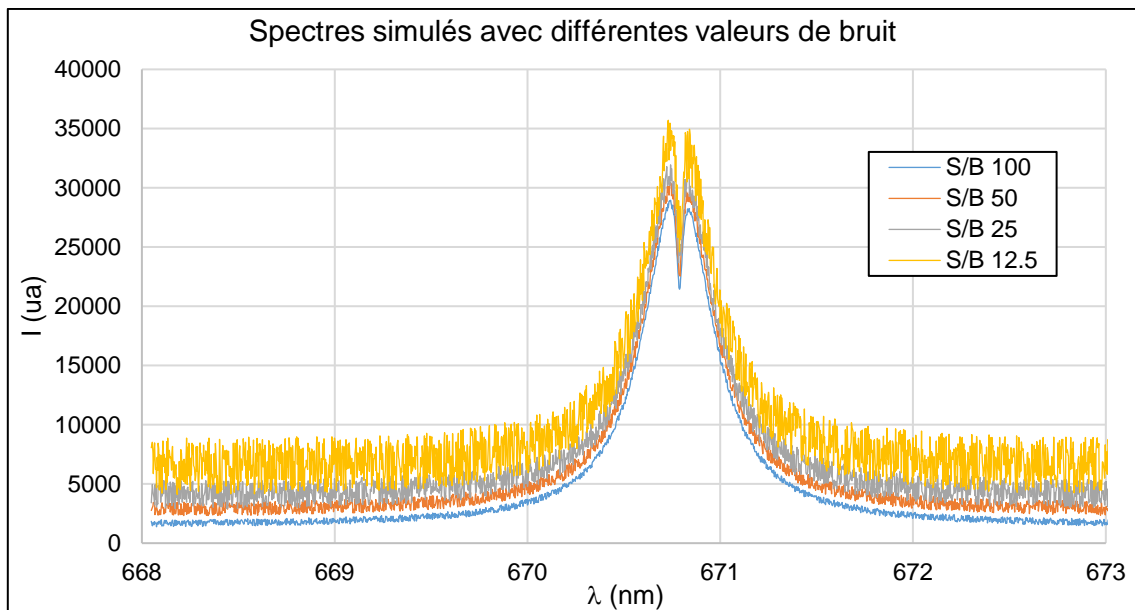


Figure 75 : Spectres simulés avec différents rapports signal sur bruit (S/B). A noter qu'il a été appliqué un fond supplémentaire sur les différents spectres présentés par souci de lisibilité. Spectre avec un rapport S/B de : 100 courbe bleu (fond de 1500) ; 50 courbe orange (fond de 2700) ; 25 courbe grise (fond de 3900) ; 12.5 courbe jaune (fond de 6300).

La Figure 75 présente les spectres simulés avec différents rapports signal sur bruit. Il est à noter que le fond appliqué sur les différents spectres présentés est différent pour raison de lisibilité. Les calculs ont été effectués avec un fond de 1500 dans l'ensemble des cas.

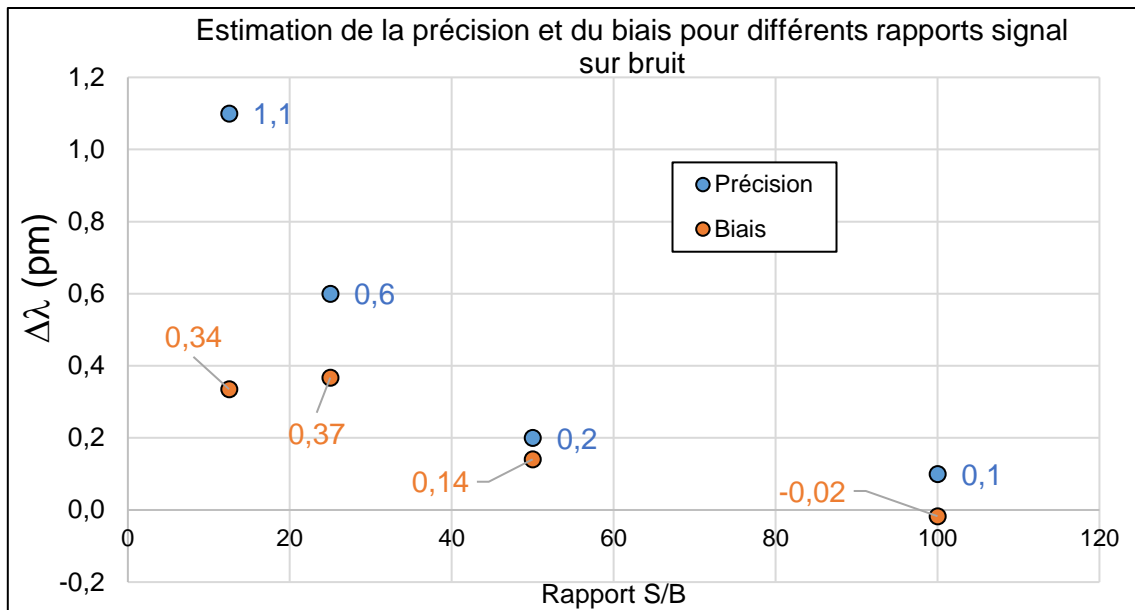


Figure 76 : Estimation de la précision (points bleus) et du biais (points oranges) sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption, pour différents rapports signal sur bruit. Valeurs estimées avec 10 répétitions et avec un intervalle de confiance de 95 %.

La Figure 76 présente la précision et le biais (correspondant à l'estimation de la fidélité et de la justesse respectivement) sur la détermination de la longueur d'onde du creux d'absorption pour différents rapports signal sur bruit. On remarque en premier lieu que la précision estimée avec un rapport signal sur bruit de 100 est meilleure que celle estimée précédemment (Cf. Tableau 19). La précision passe de ± 0.3 pm avec 30 répétitions à ± 0.1 pm avec 10 répétitions, ce qui s'explique par le hasard et le nombre de répétitions plus faible. La Figure 76 montre que la précision estimée s'améliore avec le rapport signal sur bruit. Enfin, le biais est dans l'ensemble des cas inférieur à la précision, ce qui signifie que le bruit aléatoire ne provoque pas d'erreur systématique.

Bibliographie

- [1] “Orano renforce sa coopération avec TEPCO pour le démantèlement du site de Fukushima,” *Orano*, 2019. <https://orano.group/fr/actus/actualites-du-groupe/2019/octobre/orano-renforce-sa-cooperation-avec-tepco-pour-le-demantelement-du-site-de-fukushima-> (accessed Jul. 11, 2020).
- [2] “Démantèlement - les atouts d’Orano à l’international,” *Orano*. <https://www.orano.group/fr/decodage/demantelement-les-atouts-d%E2%80%99orano-a-l%E2%80%99international> (accessed Jul. 11, 2020).
- [3] C. Journeau and D. Roulet, “Le corium de Fukushima Daiichi : formation, état actuel et R&D en vue de sa récupération,” Dourdan, France, 2018, [Online]. Available: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02098226>.
- [4] P. Girones, “Instrumentation for decommissioning and dismantling of nuclear installation,” 2016, Accessed: Nov. 29, 2019. [Online]. Available: <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01690360>.
- [5] O. Dugne et al., “NucLab marcoule a laboratory facility dedicated to support dismantling operations,” in 2013 3rd International Conference on Advancements in Nuclear Instrumentation, Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2013, pp. 1–5, doi: 10.1109/ANIMMA.2013.6728093.
- [6] D. L. Donohue, “Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 271–273, pp. 11–18, 1998, doi: 10.1016/S0925-8388(98)00015-2.
- [7] C. Lee, “On-site Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for post-detonation nuclear forensics in real time,” thèse, Université nationale de science et de technologie d’Ulsan, 2018.
- [8] A. Nonell et al., “Analyse élémentaires et isotopiques par spectrométrie de masse pour la gestion des combustibles nucléaires,” *Spectra Analyse*, no. 296, pp. 55–62, 2014.
- [9] C. Li et al., “Review of LIBS application in nuclear fusion technology,” *Front. Phys.*, vol. 11, no. 6, pp. 1–16, 2016, doi: 10.1007/s11467-016-0606-1.
- [10] L. Mercadier et al., “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 At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 8, pp. 715–720, 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.04.011.
- [11] “Les combustibles,” *ITER*. <http://www.iter.org/sci/fusionfuels> (accessed Jul. 12, 2020).
- [12] N. E. Holden, “The Impact of Depleted ${}^6\text{Li}$ on the Standard Atomic Weight of Lithium,” *Chem. Int. -- Newsmag. IUPAC*, vol. 32, no. 1, pp.12-14, 2010, doi: 10.1515/ci.2010.32.1.14.
- [13] D. L’Hermite and J.-B. Sirven, “LIBS : spectrométrie d’émission optique de plasma induit par laser,” *TI*, 2015, Accessed: Oct. 30, 2018. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42390210-spectrometries/download/p2870/libs-spectrometrie-d-emission-optique-de-plasma-induit-par-laser.html>.

- [14] S. S. Harilal et al., “Optical spectroscopy of laser-produced plasmas for standoff isotopic analysis,” *Appl. Phys. Rev.*, vol. 5, no. 2, p. 21301, 2018, doi: 10.1063/1.5016053.
- [15] D. A. Cremers *et al.*, “Monitoring Uranium, Hydrogen, and Lithium and Their Isotopes Using a Compact Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Probe and High-Resolution Spectrometer,” *Appl. Spectrosc.*, vol. 66, no. 3, pp. 250–261, 2012, doi: 10.1366/11-06314.
- [16] C. A. Smith et al., “Pu-239/Pu-240 isotope ratios determined using high resolution emission spectroscopy in a laser-induced plasma,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 5, pp. 929–937, 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(02)00023-X.
- [17] W. Pietsch et al., “Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma - basic investigations and analytical results,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 751–761, 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(97)00123-7.
- [18] A. Quentmeier et al., “Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-atomic absorption spectrometry,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 1, pp. 45–55, 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(00)00289-5.
- [19] B. W. Smith et al., “A laser ablation-atomic fluorescence technique for isotopically selective determination of lithium in solids,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 6, pp. 1131–1138, 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(98)00132-3.
- [20] M. Burger et al., “Isotopic analysis of deuterated water via single- and double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy,” *Phys. Plasmas*, vol. 25, no. 8, p. 83115, 2018, doi: 10.1063/1.5042665.
- [21] R. E. Russo, A. A. Bol’shakov, X. Mao, C. P. McKay, D. L. Perry, and O. Sorkhabi, “Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 66, no. 2, pp. 99–104, 2011, doi: 10.1016/j.sab.2011.01.007.
- [22] X. Mao et al., “Combination of atomic lines and molecular bands for uranium optical isotopic analysis in laser induced plasma spectrometry,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 312, no. 1, pp. 121–131, 2017, doi: 10.1007/s10967-017-5197-y.
- [23] K. Touchet et al., “Laser-induced breakdown self-reversal isotopic spectrometry for isotopic analysis of lithium,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 168, p. 105868, 2020, doi: 10.1016/j.sab.2020.105868.
- [24] V. V. Smith et al., “The $6\text{Li}/7\text{Li}$ ratio in the metal-poor halo dwarfs HD 19445 and HD 84937,” *Astrophys. J.*, vol. 408, no. 1, pp. 262–276., 1993.
- [25] L. Mercadier, “Spectroscopie de plasma induit par laser pour l’analyse des composants face au plasma de tokamaks : étude paramétrique et mesures autocalibrées,” thèse, Université d’Aix-Marseille 2, 2011.
- [26] S. Zhang *et al.*, “Laser-induced plasma temperature,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 97, pp. 13–33, 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.04.009.
- [27] J. Hermann et al., “Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 2, pp. 691–696, 1998, doi: 10.1063/1.366639.
- [28] A. De Giacomo et al., “Early stage emission spectroscopy study of metallic titanium plasma induced in air by femtosecond- and nanosecond-laser pulses,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 935–947, 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.05.026.

- [29] J. R. Freeman et al., “Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 87, pp. 43–50, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.05.011.
- [30] E. L. Gurevich and R. Hergenröder, “Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Physics, Applications, and Perspectives;,” *Appl. Spectrosc.*, 2016, doi: 10.1366/000370207782217824.
- [31] S. Amoruso et al., “Characterization of laser-ablation plasmas,” *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.*, vol. 32, no. 14, pp. R131–R172, 1999, doi: 10.1088/0953-4075/32/14/201.
- [32] M. Capitelli et al., “Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 59, no. 3, pp. 271–289, 2004, doi: 10.1016/j.sab.2003.12.017.
- [33] J. Hermann et al., “Simulation of emission spectra from nonuniform reactive laser-induced plasmas,” *Phys. Rev. E*, vol. 92, no. 5, p. 53103, 2015, doi: 10.1103/PhysRevE.92.053103.
- [34] J. Hermann et al., “Ideal radiation source for plasma spectroscopy generated by laser ablation,” *Phys. Rev. E*, vol. 96, no. 5, p. 53210, 2017, doi: 10.1103/PhysRevE.96.053210.
- [35] J. Hermann et al., “Comparative investigation of laser ablation plumes in air and argon by analysis of spectral line shapes: Insights on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 100, pp. 189–196, 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.08.014.
- [36] M. L. Sankhe, “Caractérisations spatio-temporelles de milieux plasmagènes transitoires à hautes énergies,” thèse, Université d’Orléans, 2019.
- [37] E. Rollin, “Développement de l’analyse élémentaire directe pour le contrôle de procédés d’élaboration de matériaux nucléaires,” thèse, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2019.
- [38] R. D. Cowan and G. H. Dieke, “Self-Absorption of Spectrum Lines,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 20, no. 2, pp. 418–455, 1948, doi: 10.1103/RevModPhys.20.418.
- [39] E. Tognoni, G et al., “Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the art,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 1–14, 2010, doi: 10.1016/j.sab.2009.11.006.
- [40] M. T. Sweetapple and S. Tassios, “Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a tool for in situ mapping and textural interpretation of lithium in pegmatite minerals,” *Am. Mineral.*, vol. 100, no. 10, pp. 2141–2151, 2015, doi: 10.2138/am-2015-5165.
- [41] B. Sezer et al., “Detection and quantification of a toxic salt substitute (LiCl) by using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS),” *Meat Sci.*, vol. 135, pp. 123–128, 2018, doi: 10.1016/j.meatsci.2017.09.010.
- [42] J. M. Mermet, “Calibration in atomic spectrometry: A tutorial review dealing with quality criteria, weighting procedures and possible curvatures,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 7, pp. 509–523, 2010, doi: 10.1016/j.sab.2010.05.007.
- [43] CETAMA, *La validation de méthode en spectrométrie d’émission optique à source plasma*. EDP sciences, 2017.
- [44] Y. Zhang et al., “Comparison of the Analytical Performances of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Spark-OES,” *ISIJ Int.*, vol. 54, no. 1, pp. 136–140, 2014, doi: 10.2355/isijinternational.54.136.

- [45] G. C.-Y. Chan et al., “Multiple emission line analysis for improved isotopic determination of uranium — a computer simulation study,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 40–49, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.09.001.
- [46] E. Tognoni et al., “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 At. Spectrosc.*, vol. 62, no. 12, pp. 1287–1302, 2007, doi: 10.1016/j.sab.2007.10.005.
- [47] C. T. Chen et al., “Two-step procedure for trace element analysis in food via calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 150, pp. 77–85, 2018, doi: 10.1016/j.sab.2018.10.011.
- [48] D. Bulajic s, “A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 2, pp. 339–353, 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00398-6.
- [49] A. M. El Sherbini et al., “Evaluation of self-absorption coefficients of aluminum emission lines in laser-induced breakdown spectroscopy measurements,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 12, pp. 1573–1579, 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.10.011.
- [50] J. Hermann, “System and method for quantitative analysis of the elemental composition of a material by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS),” US 8,942,927 B2, 2009.
- [51] J. Hermann et al., “Analysis of Multi-elemental Thin Films via Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy,” *Anal. Chem.*, vol. 91, no. 3, pp. 2544–2550, 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.8b05780.
- [52] M. Moisan, D. Kéroack, and L. Stafford, *Physique atomique et spectroscopie optique*. edp sciences, 2016.
- [53] P. Bouchareine, “Spectrometrie Optique,” *Tech. ing.*, 1994.
- [54] H. R. Griem et al., “Stark broadening of neutral helium lines in a plasma,” *Phys. Rev.*, vol. 125, no. 1, p. 177, 1962.
- [55] J. S. Cowpe et al., “The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 16, p. 165202, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/16/165202.
- [56] N. Konjević et al., “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*, vol. 13, no. 3, pp. 619–647, 1984.
- [57] J. Puric et al., “Stark broadening and shift of alkali-metal resonance spectral lines,” *J. Phys. B At. Mol. Phys.*, vol. 10, no. 12, p. 2375, 1977, doi: 10.1088/0022-3700/10/12/016.
- [58] C. Aragón and J. A. Aguilera, “Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 63, no. 9, pp. 893–916, 2008, doi: 10.1016/j.sab.2008.05.010.
- [59] J. J. Olivero and R. L. Longbothum, “Empirical fits to the Voigt line width: A brief review,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 17, no. 2, pp. 233–236, 1977, doi: 10.1016/0022-4073(77)90161-3.
- [60] R. Saad, “Études physico-chimiques des plasmas induits par laser pour l’analyse quantitative des matériaux dans les systèmes nucléaires,” thèse, Université de Bordeaux, 2014.

- [61] G. Cristoforetti, “Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 65, no. 1, pp. 86–95, 2010, doi: 10.1016/j.sab.2009.11.005.
- [62] H. R. Griem, “Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy,” *Phys. Rev.*, vol. 131, no. 3, pp. 1170–1176, 1963, doi: 10.1103/PhysRev.131.1170.
- [63] J. Zalach and S. Franke, “Iterative Boltzmann plot method for temperature and pressure determination in a xenon high pressure discharge lamp,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 4, p. 43303, 2013, doi: 10.1063/1.4788701.
- [64] W. Wiese, “Spectroscopic diagnostics of low temperature plasmas: techniques and required data,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 46, no. 6–7, pp. 831–841, 1991, doi: 10.1016/0584-8547(91)80084-G.
- [65] J. A. Aguilera et al., “Study of matrix effects in laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples using plasma characterization by emission spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 64, no. 10, pp. 993–998, 2009, doi: 10.1016/j.sab.2009.07.007.
- [66] A. Sarkar and M. Singh, “Laser-induced plasma electron number density: Stark broadening method versus the Saha-Boltzmann equation,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 19, no. 2, p. 25403, 2017, doi: 10.1088/2058-6272/19/2/025403.
- [67] H. R. Griem, *Spectral line broadening by plasmas*. New York ; London : Academic Press, 1974.
- [68] Z. Zeng-xiu et al., “Electron Interaction with Lithium Atoms and Electron Impact Broadening of the Lithium Resonance Line,” *Chin. Phys. Lett.*, vol. 16, no. 12, p. 885, 1999, doi: 10.1088/0256-307X/16/12/010.
- [69] J. S. Cowpe et al., “The effect of ambient pressure on laser-induced silicon plasma temperature, density and morphology,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 16, p. 165202, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/16/165202.
- [70] W. H. King, *Isotope Shifts in Atomic Spectra*. Springer Science & Business Media, 1984.
- [71] A. Petit, “Théorie des spectres atomiques,” *Théorie Spectres At.*, vol. P4, no. P2655, p. P2655.1-P2655.22, 1999.
- [72] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions*, vol. 1. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1979.
- [73] B. Edlén et al., “Ionization Potential of Boron, and the Isotopic and Fine Structure of $2s2p^2\ 2D$,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 60, no. 7, p. 889, 1970, doi: 10.1364/JOSA.60.000889.
- [74] I. V. Hertel and C.-P. Schulz, “Hyperfine Structure,” in *Atoms, Molecules and Optical Physics I: Atoms and Spectroscopy*, I. V. Hertel and C.-P. Schulz, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015, pp. 447–493.
- [75] C. J. Sansonetti et al., “Measurements of the resonance lines of 6Li and 7Li by Doppler-free frequency-modulation spectroscopy,” *Phys. Rev. A*, vol. 52, no. 4, pp. 2682–2688, 1995, doi: 10.1103/PhysRevA.52.2682.
- [76] G. L. Stukenbroeker et al., “Spectro-Isotopic Assay of Lithium*,” *JOSA*, vol. 42, no. 6, pp. 383–386, 1952, doi: 10.1364/JOSA.42.000383.

- [77] L. Windholz et al., “Laserspectroscopic investigations of the lithium-D-lines in magnetic fields,” *Z. Für Phys. At. Mol. Clust.*, vol. 16, no. 1, pp. 41–47, 1990, doi: 10.1007/BF01831564.
- [78] S. R. Amin et al., “Crossed-Beam Spectroscopy of Hydrogen: A New Value for the Rydberg Constant,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, no. 18, pp. 1234–1238, 1981, doi: 10.1103/PhysRevLett.47.1234.
- [79] R. H. Hughes, “Isotope Shift in the First Spectrum of Atomic Lithium,” *Phys. Rev.*, vol. 99, no. 6, pp. 1837–1839, 1955, doi: 10.1103/PhysRev.99.1837.
- [80] J. Blaise and L. J. Radziemski, “Energy levels of neutral atomic uranium (U_i),” *JOSA*, vol. 66, no. 7, pp. 644–659, 1976, doi: 10.1364/JOSA.66.000644.
- [81] J. Blaise et al., “Energy levels and isotope shifts for singly ionized uranium (U_{ii}),” *JOSA B*, vol. 11, no. 10, pp. 1897–1929, 1994, doi: 10.1364/JOSAB.11.001897.
- [82] J. Blaise et al., “Atomic spectrum of plutonium,” Argonne National Lab., ANL--83-95, 1984. Accessed: Jul. 07, 2020. [Online]. Available: http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:16028008.
- [83] M. Burger et al., “Broadening of the resonance Cu I lines in the laser-induced copper spectrum,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 133, pp. 589–595, 2014, doi: 10.1016/j.jqsrt.2013.09.022.
- [84] J. Song et al., “Multivariate nonlinear spectral fitting for uranium isotopic analysis with laser-induced breakdown spectroscopy,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 150, pp. 67–76, 2018, doi: 10.1016/j.sab.2018.10.008.
- [85] F. R. Doucet et al., “Determination of isotope ratios using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in ambient air at atmospheric pressure for nuclear forensics,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 3, pp. 536–541, 2011, doi: 10.1039/C0JA00199F.
- [86] S. U. Choi et al., “Hydrogen isotopic analysis using molecular emission from laser-induced plasma on liquid and frozen water,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 162, p. 105716, 2019, doi: 10.1016/j.sab.2019.105716.
- [87] B. W. Smith et al., “Measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation and diode laser-excited atomic fluorescence spectrometry1Dedicated to Prof. Dr. Dieter Klockow on the occasion of his 65th birthday.1,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 54, no. 6, pp. 943–958, 1999, doi: 10.1016/S0584-8547(99)00022-1.
- [88] H. Liu, A. Quentmeier, and K. Niemax, “Diode laser absorption measurement of uranium isotope ratios in solid samples using laser ablation,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 57, no. 10, pp. 1611–1623, 2002, doi: 10.1016/S0584-8547(02)00105-2.
- [89] M. Miyabe et al., “Laser ablation absorption spectroscopy for isotopic analysis of plutonium: Spectroscopic properties and analytical performance,” *Spectrochim. Acta Part B-At. Spectrosc.*, vol. 134, pp. 42–51, 2017, doi: 10.1016/j.sab.2017.05.008.
- [90] N. R. Taylor and M. C. Phillips, “Differential laser absorption spectroscopy of uranium in an atmospheric pressure laser-induced plasma,” *Opt. Lett.*, vol. 39, no. 3, pp. 594–597, 2014, doi: 10.1364/OL.39.000594.
- [91] I. Labazan and S. Milošević, “Laser vaporized Li₂, Na₂, K₂ and LiNa molecules observed by cavity ring-down spectroscopy,” *Phys. Rev. A*, vol. 68, no. 3, p. 32901, 2003, doi: 10.1103/PhysRevA.68.032901.

- [92] I. Labazan and S. Milošević, “Observation of lithium dimers in laser produced plume by cavity ring-down spectroscopy,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 352, no. 3, pp. 226–233, 2002, doi: 10.1016/S0009-2614(01)01450-6.
- [93] H. Niki et al., “Measurement Technique of Boron Isotopic Ratio by Laser-induced Breakdown Spectroscopy,” *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 34–39, 1998, doi: 10.3327/jnst.35.34.
- [94] C. Dutouquet et al., “Detection of boron nitride radicals by emission spectroscopy in a laser-induced plasma,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 629–635, 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00188-4.
- [95] R. E. Russo et al., “Isotopic Chemical Analysis using Optical Spectra from Laser Ablation,” US 2013/0267035 A1, 2013.
- [96] A. Petit, “Theorie des Spectres Moleculaires,” *Tech. ing., Anal. caractér.*, no. P2656, p. 2656.1-2656.21, 2002.
- [97] A. Sarkar et al., “Laser ablation molecular isotopic spectrometry of water for 1D2/1H1 ratio analysis,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 88, pp. 46–53, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.08.002.
- [98] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure, I, Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd Ed. New York, 1950.
- [99] J. G. Balz et al., “Laser separation of lithium isotopes by double resonance enhanced multiphoton ionization of Li₂,” *J. Chem. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 6–8, 1987, doi: 10.1063/1.452593.
- [100] A. Sarkar et al., “Advancing the analytical capabilities of laser ablation molecular isotopic spectrometry for boron isotopic analysis,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 92, pp. 42–50, 2014, doi: 10.1016/j.sab.2013.12.001.
- [101] A. A. Bol’shakov et al., “Laser ablation molecular isotopic spectrometry (LAMIS): current state of the art,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 31, no. 1, pp. 119–134, 2016, doi: 10.1039/C5JA00310E.
- [102] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*. Springer, 1985.
- [103] R. Glaus et al., “Insight into the Formation of Molecular Species in Laser-Induced Plasma of Isotopically Labeled Organic Samples,” *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 19, pp. 10131–10137, 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b02926.
- [104] A. A. Bol’shakov et al., “Laser-ablation optical-cavity isotopic spectrometer for Mars rovers,” 2012, p. 83850C–83850C–7, doi: 10.1117/12.919905.
- [105] F. Spite and M. Spite, “Abundance of lithium in unevolved halo stars and old disk stars - Interpretation and consequences,” *A&A*, vol. 115, no. 2, pp. 357–366, 1982.
- [106] A. Rastegari et al., “Exploiting shock wave and self-absorption for high resolution laser induced breakdown spectroscopy,” in 2017 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO), 2017, pp. 1–2.
- [107] J. Walls et al., “Measurement of isotope shifts, fine and hyperfine structure splittings of the lithium D lines,” *Eur. Phys. J. - At. Mol. Opt. Plasma Phys.*, vol. 22, no. 2, pp. 159–162, 2003, doi: 10.1140/epjd/e2003-00001-5.

- [108] N. Jakubowski et al., “Inductively coupled plasma- and glow discharge plasma-sector field mass spectrometry Part I. Tutorial: Fundamentals and instrumentation,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 26, no. 4, pp. 693–726, 2011, doi: 10.1039/C0JA00161A.
- [109] K.-F. Huang et al., “Low-memory, small sample size, accurate and high-precision determinations of lithium isotopic ratios in natural materials by MC-ICP-MS,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 25, no. 7, p. 1019, 2010, doi: 10.1039/b926327f.
- [110] L. St-Onge, “A mathematical framework for modeling the compositional depth profiles obtained by pulsed laser ablation,” *J Anal Spectrom*, vol. 17, no. 9, pp. 1083–1089, 2002, doi: 10.1039/B203024C.
- [111] O. V. Borisov et al., “Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 55, no. 11, pp. 1693–1704, 2000, doi: 10.1016/S0584-8547(00)00272-X.
- [112] S. S. Mao et al., “Laser-induced breakdown spectroscopy: flat surface vs. cavity structures,” *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 4, p. 495, 2004, doi: 10.1039/b315725c.
- [113] N. M. Shaikh et al., “Spectroscopic study of a lead plasma produced by the 1064nm, 532nm and 355nm of a Nd:YAG laser,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 88, pp. 198–202, 2013, doi: 10.1016/j.sab.2013.07.007.
- [114] O. Barthélemy *et al.*, “Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 60, no. 7–8, pp. 905–914, 2005, doi: 10.1016/j.sab.2005.07.001.
- [115] M. D. Perry and G. Mourou, “Terawatt to Petawatt Subpicosecond Lasers,” *Science*, vol. 264, no. 5161, pp. 917–924, 1994, doi: 10.1126/science.264.5161.917.
- [116] P. Maine et al., “Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification,” *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 24, no. 2, pp. 398–403, 1988, doi: 10.1109/3.137.
- [117] J. B. Sirven, “Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d’émission sur plasma induit par laser (LIBS),” Université de Bordeaux 1, 2006.
- [118] M. Milán and J. . Laserna, “Diagnostics of silicon plasmas produced by visible nanosecond laser ablation,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 3, pp. 275–288, 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00158-6.
- [119] S. Klimentov, et al., “Conical emission in focused beams: analysis of contributing factors and elimination of scattering,” *Appl. Phys. B*, vol. 105, no. 3, pp. 495–501, 2011, doi: 10.1007/s00340-011-4586-0.
- [120] J. Kasparian, “Propagation non-linéaire d’impulsions laser ultrabrèves dans l’atmosphère et applications : Des filaments blancs pour sonder l’atmosphère,” rapport d’HDR, Université Claude Bernard - Lyon I, 2005.
- [121] M. Boueri et al., “Early stage expansion and time-resolved spectral emission of laser-induced plasma from polymer,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 24, pp. 9566–9571, 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.04.088.
- [122] J. Picard et al., “Characterization of laser ablation of copper in the irradiance regime of laser-induced breakdown spectroscopy analysis,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 101, pp. 164–170, 2014, doi: 10.1016/j.sab.2014.08.029.

- [123] J. Picard, “Développement de la LIBS pour l’analyse en ligne de produits uranifères ou plutonifères solides,” thèse, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2015.
- [124] B. Le Drogoff et al., “Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 56, no. 6, pp. 987–1002, 2001, doi: 10.1016/S0584-8547(01)00187-2.
- [125] X. Zeng et al., “Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon,” *Appl. Phys. A*, vol. 80, no. 2, pp. 237–241, 2005, doi: 10.1007/s00339-004-2963-9.
- [126] G. Clair, “Etudes théorique et expérimentale de plasmas produits par laser en vue de leur application à l’analyse chimique des matériaux en environnement complexe,” thèse, Université d’Aix-Marseille II, 2011.
- [127] A. Miloshevsky et al., “Dynamics of plasma expansion and shockwave formation in femtosecond laser-ablated aluminum plumes in argon gas at atmospheric pressures,” *Phys. Plasmas*, vol. 21, no. 4, p. 43111, 2014, doi: 10.1063/1.4873701.
- [128] S. S. Harilal et al., “Experimental and computational study of complex shockwave dynamics in laser ablation plumes in argon atmosphere,” *Phys. Plasmas*, vol. 19, no. 8, p. 83504, 2012, doi: 10.1063/1.4745867.
- [129] A. Bogaerts et al., “Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?,” *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 58, no. 11, pp. 1867–1893, 2003, doi: 10.1016/j.sab.2003.08.004.
- [130] A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra* | A. G. Gaydon | Springer. 1976.
- [131] A. De Giacomo and J. Hermann, “Laser-induced plasma emission: from atomic to molecular spectra,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 18, p. 183002, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa6585.
- [133] A. Boldyrev et al., “Ab-Initio Study of the Electronic-Structures of Lithium-Containing Diatomic-Molecules and Ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 99, no. 11, pp. 8793–8804, 1993, doi: 10.1063/1.465600.
- [133] D. T. Grow and R. M. Pitzer, “Theoretical calculation of the structure and spectra of lithium oxides,” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 9, pp. 4019–4026, 1977, doi: 10.1063/1.435430.
- [134] G. R. Somayajulu, “Dissociation Energies of Diatomic Molecules,” *J. Chem. Phys.*, vol. 33, no. 5, pp. 1541–1553, 1960, doi: 10.1063/1.1731440.
- [135] R. S. Berry and W. Klemperer, “Spectra of the Alkali Halides. III. Electronic Spectra of Lithium Chloride, Lithium Bromide, and Lithium Iodide,” *J. Chem. Phys.*, vol. 26, no. 4, pp. 724–726, 1957, doi: 10.1063/1.1743392.
- [136] C. Maury, “Spectroscopies analytiques innovantes pour l’amélioration de la sûreté des réacteurs nucléaires à neutrons rapides refroidis au sodium (RNRNa),” thèse, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012.

Titre : Analyse isotopique directe des solides par spectroscopie des plasmas d'ablation laser

Mots clés : Analyse isotopique, spectrométrie d'absorption, lithium, LIBS, LIBRIS, auto-absorption

Résumé : Les techniques d'analyse isotopique *in situ* en environnement extrême sont des outils d'intérêt croissant dans le secteur du nucléaire. La spectrométrie d'émission de plasma induit par laser (LIBS) est une technique de choix pour réaliser des analyses de matériaux solides, sans préparation d'échantillon, rapides et même à distance. Cependant, pour l'analyse isotopique, cette technique est limitée par le faible décalage isotopique des raies atomiques qui peut être masqué par l'élargissement spectral des raies dû à l'effet Stark, notamment à pression atmosphérique. Nos travaux ont donc pour but de contourner cette limitation physique en développant une nouvelle technique d'analyse, la LIBRIS (*Laser-Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry*) qui tire profit du phénomène d'auto-absorption. La raie du lithium neutre à 670.7 nm s'avère particulièrement adaptée pour cela. L'analyse isotopique est possible grâce à la

détermination précise de la longueur d'onde du creux d'absorption qui se décale avec l'abondance isotopique. Dans cette étude nous avons évalué l'influence de quatre paramètres, la durée d'impulsion du laser d'ablation (5 ns et 100 fs), la longueur d'onde du laser (1064 et 266 nm), la composition de milieu ambiant (air et argon) et la fenêtre temporelle d'analyse. Nous avons mis en évidence que cette technique possède d'importants effets de matrice, qui s'expriment par le biais de décalages spectraux induits par effets Stark et Doppler. Nous avons pu estimer la répétabilité et reproductibilité de l'analyse dans les différentes conditions, qui dans le meilleur des cas permet l'analyse **isotopique du lithium à pression atmosphérique** avec une **incertitude** relative de quantification de **8 %**. Enfin, nous avons démontré la faisabilité de l'analyse isotopique par le biais de cette technique avec une concentration de 18 ppm de lithium.

Title : Direct isotopic analysis of solids by laser induced plasmas spectroscopy

Keywords : Isotopic analysis, absorption spectrometry, lithium, LIBS, LIBRIS, self-absorption

Abstract : *In situ* isotopic analysis techniques in extreme environments are tools of growing interest in nuclear field. The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a preferred technique : it enables the analysis of solids, without any sample treatment, quick and even remotely. Yet, for isotopic analysis this technique is limited by the small isotopic shift of atomic lines compared to the spectral broadening induced by Stark effect. Thus, the goal of our work is to overcome this physical limitation by developing a new technique of analysis on the lithium, the LIBRIS (*Laser Induced self-Reversal Isotopic Spectrometry*) which takes advantages of the self-absorption. The isotopic analysis is possible thanks to the precise determination of the wavelength of the self-reversed peak, which

shifts with the isotopic abundance. In this study, we assessed the influence of four parameters, the pulse width, the laser ablation wavelength, the ambient gas composition and the temporal window of measurement. We have highlighted that this technique have important matrix effects, expressed through spectral shifts induced by Stark and Doppler effects. We estimated the repeatability and reproductibility of the analysis in several conditions, which in the best case allows the **isotopic analysis of lithium at atmospheric pressure with a relative uncertainty of quantification of 8 %**. Finally, we have demonstrated the feasibility of the isotopic analysis thanks to this technique with a concentration up to 18 ppm of lithium.