

Table des Matières

Introduction	5
Chapitre I : LIDAR et détection de gaz et d'aérosols à l'état de traces dans l'atmosphère	6
Introduction	6
I. le Principe de détection des polluants atmosphériques par LIDAR	8
I.1. L'équation LIDAR	7
I.2. Diffusion Mie	9
I.3. Diffusion Rayleigh	9
II. Les principaux types de LIDAR	10
II.1. Lidar rétrodiffusion	10
II.2. Lidar Doppler cohérent	10
II.3. Lidar à Absorption Différentielle	11
III. La Technique DIAL (LIDAR à absorption différentielle)	11
III.1. Présentation du LIDAR/DIAL	14
III.1.1. Description Technique	14
III.2. Choix des longueurs d'onde DIAL pour chaque polluant	16
III.2.1. Le Dioxyde de Soufre SO ₂	18
III.2.2. L'Ozone O ₃	18
IV. Les Autres Polluants et leurs Origines	20
VI.2. NO _x	20
VI.3. SO _x	20
VI.1. PM ₁₀	20
Conclusion	20
Chapitre II.LIBS et détection des métaux lourds dans des échantillons de sols	21

Introduction	21
I. Principe de la Spectroscopie de Plasma induit par Laser	21
II. Montage expérimental	21
III. Influence des paramètres expérimentaux	23
III.1. Interaction Laser matière	23
III.1.1. L’outil Laser	23
III.1.1.1. Laser à Nd-YAG	24
III.1.1.2. LIBS à double pulse	24
III.1.1.3. Durée d’impulsion	25
III.1.1.4. Longueur d’onde	26
III.1.1.5. Energie par impulsion fluence	27
III.1.1.6. Mode spatial focalisation du faisceau	28
III.2. Echantillon	29
III.2.1. Paramètres de l’échantillon	29
III.2.2. Nature et pression du gaz ambiant	29
III.3. Collecte et analyse du signal	30
III.3.1. Dispositif de collecte	30
III.4. Spectromètre	31
III.5. Détecteur	31
IV. Etude des régimes nano et femto-secondes	33
IV.1. Régime nanoseconde	33
IV.2. Régime femtoseconde	34
V. Mécanisme d’émission du plasma	35
VI. Les différentes méthodes de quantification de mesures faites par LIBS	37
VI.1. Quantification par droite d’étalonnage	37
VI.2. Calibration Free	38
VII. Traitement des Spectres LIBS	42
VIII. Partie Expérimentale	42
VIII. 1. Résultats et discussions	43
VIII.1.1. Définition des métaux lourds	43
VIII.2. Les Spectres LIBS	44
VIII.3. Interférences observées sur les spectres	45
Conclusion	49

REMERCIEMENTS

Ce travail de mémoire a été effectué à l'Institut de Technologie Nucléaire Appliquée (ITNA) sous la direction du professeur Ahmadou WAGUE, directeur de l'ITNA de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar. Je tiens à le remercier sincèrement de m'avoir fait confiance en me prenant dans l'institut et de m'avoir donné la chance de m'intégrer dans son laboratoire Atomes Lasers. Les discussions scientifiques que nous avons partagées m'ont permis d'avancer et de perfectionner mon approche scientifique.

Mes remerciements vont à Monsieur Mamadi BIAÏYE, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences et Technologies de l'éducation Professionnelle. Je le remercie pour ses cours en didactique et sur l'histoire des sciences, pour ses conseils et ses remarques.

Je remercie également Monsieur Ababacar Sadikhe NDAO, Maître de Conférences au département de physique. Ses connaissances en spectroscopie m'ont permis de comprendre beaucoup de problèmes dans ce domaine. Je le remercie également pour sa disponibilité et ses conseils qui m'ont guidé durant mon travail.

J'adresse aussi mes remerciements à Madame Fatou Ka Gueye NDIAYE, Assistante au département de physique. Je la remercie pour les articles qu'elle m'a envoyés depuis la France et pour son assistance à mes tout débuts et tout au long de ce travail. Je la remercie aussi pour ses nombreuses propositions d'amélioration.

Ce travail a été réalisé avec le support matériel et financier de l'Agence suédoise pour la coopération avec les pays en développement (SAREC) à travers l'Office des Activités Extérieures du centre Internationale de Physique Théorique (ICTP) Abdus Salam de Trieste en Italie et l'«International Program for Physical Science (IPPS)» de l'Université d'Uppsala en Suède.

Je tiens ici à remercier à titre posthume le Professeur Gallieno DENARDO au centre International de Physique Théorique (ICTP) Abdus Salam de Trieste en Italie ainsi que le Professeur L. Hasselgreen, ancien Directeur de IPPS à Uppsala en Suède, pour leur soutien.

Mes remerciements vont à Monsieur Almamy KONTE, Maître Assistant au département de physique. Je le remercie pour son immense disponibilité qui allait jusqu'à venir faire des expériences avec nous pendant les jours fériés à l'ITNA ; mais également pour nous avoir initié sur le logiciel de graphisme Origin.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Djibril DIOP, Maître de Conférences au département de physique pour ses conseils et les articles qu'il m'a fournis.

Mes remerciements vont également à la promotion 2006/2007 pour leur soutien moral.ils ont toujours fait preuve de partage, de sincérité, d'amitié, d'entraide et tout cela au bénéfice de l'institut et par conséquent de la science. Je tiens à remercier les étudiants de la promotion d'après 2007/2008 pour leur assistance et particulièrement Moustapha Thioune avec qui j'ai eu à faire la partie expérimentale de ce travail.

Je tiens à exprimer mon immense gratitude à mes parents à qui je dédie ce travail à mes frères, à mes sœurs et à toute ma famille.

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Introduction :

Le présent travail porte sur l'étude des méthodes de détection des gaz et des aérosols à l'état de traces et des métaux lourds dans l'environnement par spectroscopie lasers.

La pollution de l'atmosphère par les gaz et les aérosols ainsi que celle des sols par les métaux lourds représentent un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces différents polluants. L'émission de ses gaz à effet de serre sont responsables du réchauffement climatique. Dans les deux cas, l'atmosphère et les sols sont un vecteur important du transfert des polluants de l'environnement vers l'organisme. Pour cette raison, il est essentiel de disposer de moyens techniques de détection et de mesure de la concentration des aérosols et des gaz polluants dans l'atmosphère. Il est également important de connaître la teneur de ces sols en métaux lourds.

Ainsi dans le cas des gaz et des aérosols à l'état de traces une littérature importante traite des différentes techniques de détection de ces molécules [1-4].

Parmi ces techniques nous pouvons citer le LIDAR (light detection and Ranging) qui est une technique adaptée du fait de la cohérence spatiale des lasers, de la multiplicité des possibilités de mesures. Les qualités spectrales des sources lasers, y compris leur accordabilité, conduisent à des mesures spectroscopiques de haute résolution à distance et donc à la télédétection de nombreux polluants atmosphérique.

Une autre technique connue sous le nom anglais "Laser Induced Breakdown Spectroscopy" est utilisée pour l'analyse multi élémentaire appliquée sur les gaz, les liquides et les solides. Cette technique est rapide, compacte et ne nécessite qu'une préparation minimale de l'échantillon. La spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser LIBS apparaît adaptée pour réaliser une étude qualitative et quantitative d'échantillons de sols prélevés.

Dans le cadre des méthodes de détection des polluants gazeux dans l'atmosphère et des métaux lourds dans les sols ce mémoire est organisé de la façon suivante :

- Dans le Chapitre I**, nous présentons l'utilisation de la technique DIAL (Differential Absorption Lidar) pour la détection de gaz et d'aérosols dans l'atmosphère.
- Dans le Chapitre II**, Nous présentons l'étude qui concerne la détection des métaux lourds dans les sols prélevés dans des stations d'épuration de Dakar par la technique LIBS, ainsi que les différents résultats obtenus et leurs discussions.

Nous finirons par une conclusion générale et dégagerons des perspectives.

Chapitre I : LIDAR et détection de gaz et d'aérosols à l'état de traces dans l'atmosphère.

Introduction :

Les applications liées aux techniques de détection des traces de gaz et d'aérosols par la technique LIDAR nécessitent le développement de nombreuses sources laser. Le lidar exploite les propriétés de l'interaction entre le rayonnement laser et les constituants de l'atmosphère. Les différents processus d'interaction tels que la diffusion, l'absorption, vont conditionner les caractéristiques spectrales et l'intensité du rayonnement mesuré par un dispositif de réception (voir le principe ci-dessous).

Le lidar fournit ainsi des informations sur la composition et la concentration des différents constituants de l'atmosphère en fonction des processus d'interaction [18].

I. Le Principe de détection des polluants atmosphériques par LIDAR

Lorsqu'un rayon laser est envoyé dans l'atmosphère, il est diffusé dans toutes les directions par les molécules et particules présentes dans l'air. Cette diffusion est essentiellement de deux types: Rayleigh sur les molécules telles que N_2 et O_2 , et Mie sur les aérosols (poussières, gouttelettes d'eau,...). Cette diffusion naturelle s'effectuant dans toutes les directions, une partie de la lumière est en particulier réémise vers l'arrière. On utilise donc l'atmosphère comme miroir naturel en mesurant l'intensité du signal rétrodiffusé voir Figure 1. Pour ce faire un télescope augmentant l'angle solide de réception, est placé coaxialement au laser émetteur, et collecte le signal rétrodiffusé. Il focalise ensuite la lumière sur un photomultiplicateur, au travers d'un filtre spectral adapté à la longueur d'onde du laser. En utilisant un laser pulsé, le signal peut être détecté en fonction du temps, c'est à dire en fonction de la distance R ($R=c.t/2$, où $c=3.10^8$ m/s est la vitesse de la lumière; le facteur 2 prenant en compte l'aller-retour de la lumière).

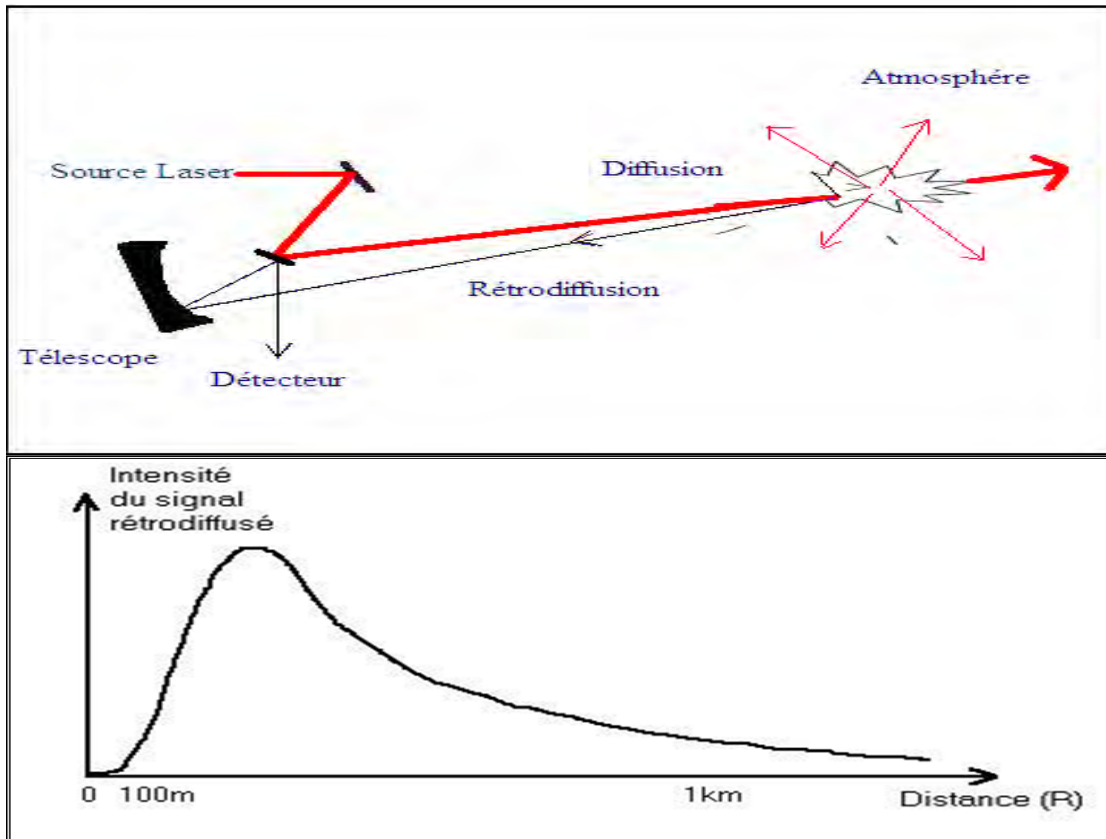


Figure 1 : principe du LIDAR - rétrodiffusion et signal LIDAR [2].

I.1 L'équation LIDAR

L'intensité lumineuse $I(R, \lambda)$ rétrodiffusée par une couche d'épaisseur ΔR à une distance R est donné par l'équation LIDAR dans le cas d'une diffusion élastique (cas de la simple diffusion, où chaque photon n'est diffusé que par une seule particule; la diffusion multiple étant plus complexe).

$$I(R, \lambda) = I_0(\lambda) \frac{A_0}{R^2} \varphi(R, \lambda) \Delta R \beta(R, \lambda) \exp \left\{ -2 \int_0^R \alpha(R', \lambda) dR' \right\} \quad (1.1)$$

Où $I_0(\lambda)$ est l'intensité émise par l'impulsion laser, à la longueur d'onde λ ;

A_0 la surface de détection (généralement l'aire du miroir primaire du télescope) ;

$\beta(R, \lambda)$ le coefficient volumique de rétrodiffusion ; $\varphi(R, \lambda)$ l'efficacité de détection ;

$\alpha(\lambda, R)$ le coefficient d'extinction atmosphérique total (volumique).

Considérons à présent chacun de ces termes séparément, et leur effet respectif sur le signal reçu:

- i. Remarquons tout d'abord que l'intensité du signal rétrodiffusé décroît globalement avec le carré de la distance en raison de l'angle solide $\Delta\Omega/R^2$ formé par l'aire du détecteur.
- ii. La dépendance du signal vis à vis de la concentration des aérosols est incluse dans le coefficient volumique de rétrodiffusion :

$$\beta(R, \lambda) = \beta_{ray} + \beta_{mie} = \frac{\Pi^2(n^2 - 1)}{N_R \lambda^4} + \int_0^\infty \frac{d\sigma_{mie}}{d\Omega}(\theta = \Pi) N_{mie}(r) dr \quad (1.2)$$

(Où les indices Ray et Mie réfèrent aux diffusions Rayleigh et Mie; n est l'indice de réfraction de l'air; N_R le nombre de molécules dans l'air par cm^3 ; $N_{mie}(r)$ le nombre de particules aérosols par cm^3 , de rayon r); et $d\sigma/d\Omega$ désigne la section efficace de diffusion (10^{-19} cm^2);

L'épaisseur de la couche diffusante ΔR correspond à la résolution du système, essentiellement limitée par la durée τ de l'impulsion laser ($\Delta R = c.\tau/2$, comprise en général entre 1 et 10 mètres) et la fréquence d'échantillonnage du système d'acquisition (10 MHz \rightarrow 15 mètres, 100 MHz \rightarrow 1,5 mètres).

L'efficacité de détection $\varphi(R, \lambda)$ prend en compte tous les facteurs géométriques et optiques du système de réception. On peut généralement séparer $\varphi(R, \lambda)$ en deux facteurs, l'un dépendant de la géométrie $\varphi(R)$ et l'autre des caractéristiques spectrales $\varphi(\lambda)$ induites par le monochromateur ou les filtres interférentiels utilisés dans le montage.

$$\text{On a alors } \varphi(R, \lambda) = \varphi(R) \varphi(\lambda) \quad (1.3)$$

$\varphi(R)$ représente essentiellement la fraction de recouvrement entre le champ de vision de l'optique de réception, et le champ illuminé par le laser; fraction croissante avec la distance, partant de zéro (le télescope ne "voit" pas le laser) jusqu'à atteindre maximum 100% (le champ de vision du télescope recouvre entièrement le laser), au bout d'une distance R_0 communément appelée le premier point opératoire (typiquement $R_0=100\text{m}-1\text{km}$). Cette zone où le LIDAR est dit "aveugle" est également appelée la compression géométrique.

Il est difficile de traiter le signal dans la compression géométrique car la fonction de recouvrement est compliquée à calculer et à inverser. Souvent, on convient donc de ne pas avoir de mesures avant la fin de cette compression géométrique.

Le facteur $\exp\{-2 \int \alpha(\lambda, R) dR\}$ représente l'atténuation que subit le laser jusqu'à la distance R , par la loi de Beer-Lambert. Cette atténuation ou extinction est causée par deux

phénomènes différents : la diffusion (ce qui est diffusé n'est en effet pas transmis) et l'absorption par les différentes molécules présentes dans l'atmosphère.

On a:
$$\alpha = \alpha_{Ray} + \alpha_{Mie} + \alpha_A \quad (1.4)$$

Où α_{Ray} est l'atténuation due à la diffusion Rayleigh, α_{Mie} à la diffusion Mie et α_A à l'absorption moléculaire:

$$\alpha_A = \sum N_i \cdot \sigma_i(\lambda) \quad (1.5)$$

Où N_i est la concentration (nb/cm³) des molécules de l'espèce i dans l'atmosphère et $\sigma_i(\lambda)$ sa section efficace d'absorption à la longueur d'onde λ du laser.

C'est donc ce dernier terme qui permettra de mesurer les concentrations de polluants d'une manière sélective et résolue par absorption différentielle (DIAL, Differential Absorption Lidar).

I.2. Diffusion Mie

La théorie de la diffusion de Mie concerne la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère homogène dont le rayon est du même ordre de grandeur que l'onde incidente. Cette théorie permet de décrire toutes les particules liquides en suspension dans l'atmosphère. Elle est également utilisée, en première approximation, dans l'étude de nombreuses particules solides.

Soit une particule sphérique, de rayon r , plongée dans un milieu d'indice n_{ext} et recevant une onde plane, continue et de longueur d'onde λ_{vide} . Cette particule est caractérisée par son indice complexe n_0 et son paramètre de taille Γ défini par :

$$\Gamma = \frac{2\pi n_{ext} r}{\lambda_{vide}} = \frac{2\pi r}{\lambda} = kr \quad (1.6)$$

I.3. Diffusion Rayleigh

La diffusion Rayleigh concerne les particules qui ont un paramètre de taille Γ très petit devant 1 (rayon de la particule très petit devant la longueur d'onde), ce qui correspond, pour le visible, aux gaz et aux très petits aérosols (typiquement 10 nm) de l'atmosphère. Le

calcul se simplifie alors de façon sensible. En effet, lorsque la particule est soumise à une onde plane monochromatique, de longueur d'onde λ le champ électrique de cette onde induit dans la particule un moment dipolaire oscillant, créant alors un rayonnement électromagnétique, à l'instar d'un dipôle moléculaire.

II. Les Principaux types de Lidar et leurs applications

La spectroscopie optique Lidar est une technique variée pour ses diverses applications dans l'atmosphérique. Différents dispositifs Lidar sont ainsi conçus dans le but de mieux améliorer les investigations de mesures spécifiques effectuées pour le contrôle et le suivi des variations atmosphériques.

II.1.Lidar rétrodiffusion

Ce mode de fonctionnement fait intervenir le coefficient de rétrodiffusion qui est le facteur important qui contient les informations sur la densité des éléments diffusants.

Une version désormais répandue (lidar Mie), utilisant une source laser Nd : YAG émettant à 1,064 μm , permet de localiser et de mesurer la concentration des couches nuageuses ou de particules dispersées dans l'atmosphère (panaches de fumées, éruptions volcaniques ...).

D'autres versions plus élaborées ont aussi été développées :

Le lidar Rayleigh pour mesurer la densité de l'atmosphère stratosphérique et permettant un calcul de profil de température.

Le lidar Raman pour la mesure de la concentration d'un gaz particulier caractérisé par un décalage spectral donné entre émission et réception.

II.2. Lidar Doppler cohérent

Un autre mode de fonctionnement important des lidars qui fait appel à la cohérence temporelle des sources laser. Dans ce cas, on utilise une source laser monomode et stabilisée en fréquence.

Le signal détecté est fourni par un interféromètre qui effectue le mélange cohérent entre l'amplitude du faisceau rétrodiffusé à distance et une petite fraction du faisceau laser émis.

Cette technique, analogue à certaines techniques radar, est sensible au déplacement de fréquence par l'effet Doppler lié au mouvement des particules diffusantes : on obtient ainsi un instrument de mesure du vent ou un anémomètre.

Dans ce cas, on utilise le plus souvent des lasers CO₂ émettant vers 10 μm qui procurent la stabilité de fréquence et la puissance nécessaire dans un domaine de transparence atmosphérique infrarouge.

II.3. Lidar à absorption différentielle ou Lidar DIAL

Dans ce cas, c'est le coefficient d'absorption atmosphérique α qui est le facteur intéressant.

Ce coefficient varie avec la longueur d'onde selon les propriétés spectrales d'absorption de la substance chimique à détecter, sous forme d'aérosol ou de gaz.

Le lidar DIAL utilise au moins deux longueurs d'ondes émises par la source laser : l'une située dans une bande d'absorption (λ_{ON}) et l'autre non absorbée servant de référence (λ_{OFF}).

Nous verrons plus en détail cette technique d'absorption différentielle dans les paragraphes suivants.

Le sondage par lidar présente un certain nombre d'avantages liés aux qualités de cohérence spatiale et temporelle des lasers. En effet la faible divergence des lasers permet une bonne localisation de la zone étudiée et autorise l'utilisation de récepteurs de faible ouverture et ainsi une meilleure élimination de la contribution du fond continu, ce qui permet fréquemment des mesures en plein jour. Les courtes durées d'impulsion fournissent une résolution spatiale inaccessible aux autres mesures à distance. La distance au point mesuré est connue de façon absolue avec une grande précision. De plus les qualités spectrales des lasers disponibles aujourd'hui permettent de bénéficier à distance des avantages de la spectroscopie à haute résolution et de disposer localement d'une haute densité spectrale.

Outre ces atouts liés aux qualités des lasers, l'utilisation des lidars offre la possibilité de mesures continues, c'est-à-dire de surveillance opérationnelle notamment pour la mesure de paramètres qui jusqu'alors n'étaient mesurés que de façon sporadique par ballons et fusées.

III. La Technique DIAL (Lidar à absorption différentielle)

Pour mesurer spécifiquement la concentration d'un polluant, la spectroscopie optique d'absorption est un outil très efficace. On peut en effet utiliser les différences de section efficace d'absorption du polluant à deux longueurs d'onde différentes pour en déduire sa concentration. Supposons que deux impulsions laser soient envoyées simultanément dans l'atmosphère, l'une dont la longueur d'onde est fortement absorbée par le polluant considéré

(286,9nm pour le SO₂) que l'on désignera par λ_{ON} , et l'autre beaucoup plus faiblement (286,3nm) désignée par λ_{OFF} [2].

Si λ_{ON} et λ_{OFF} sont suffisamment proches (ce qui est le cas pour les 2 longueurs d'onde prises dans l'exemple du SO₂, grâce aux résonances marquées de la bande d'absorption), les propriétés de diffusion aux deux longueurs d'onde peuvent être considérées comme identiques: $\beta(R, \lambda_{ON}) \approx \beta(R, \lambda_{OFF})$.

Par contre, s'il y a du SO₂ sur le trajet optique, l'absorption ne sera pas la même aux deux longueurs d'onde.

Ainsi, comme représenté sur la Figure 2, un panache émis par une cheminée ne contenant pas de SO₂ provoquera la même augmentation du signal $I(R, \lambda)$ pour les deux impulsions (car la concentration d'aérosols augmente). Par contre, une cheminée qui émet du SO₂ provoquera une absorption forte du signal rétrodiffusé pour la longueur d'onde λ_{ON} , alors que λ_{OFF} sera beaucoup moins absorbée. De cette différence, on obtient par la loi de Beer, la concentration de SO₂ d'une manière spécifique et résolue, en fonction de la distance (voir équations ci-après).

$$I(R, \lambda_{OFF}) = I_O(\lambda_{OFF}) \frac{A_O}{R^2} \varphi(\lambda_{OFF}) \varphi_{OFF}(R) \Delta R \beta(R, \lambda_{OFF}) \exp \left\{ -2 \int_0^R \alpha(R', \lambda_{OFF}) . dR' \right\} \quad (1.7)$$

Et de même on a :

$$I(R, \lambda_{ON}) = I_O(\lambda_{ON}) \frac{A_O}{R^2} \varphi(\lambda_{ON}) \varphi_{ON}(R) \Delta R \beta(R, \lambda_{ON}) \exp \left\{ -2 \int_0^R \alpha(R', \lambda_{ON}) . dR' \right\} \quad (1.8)$$

En divisant l'une par l'autre on obtient :

$$\frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} = \chi \frac{\varphi_{OFF}(R) \beta(R, \lambda_{OFF})}{\varphi_{ON}(R) \beta(R, \lambda_{ON})} \exp \left\{ -2 \int_0^R \left(\alpha(R', \lambda_{OFF}) - \alpha(R', \lambda_{ON}) \right) dR' \right\} \quad (1.9)$$

Où χ est un facteur indépendant de la distance R, dépendant uniquement de λ_{ON} et λ_{OFF} .

Comme λ_{ON} et λ_{OFF} sont suffisamment proches, les caractéristiques de diffusion Rayleigh-Mie sont supposées identiques, ce qui se traduit pour les coefficients de rétrodiffusion β et d'atténuation $\alpha_{Ray} + \alpha_{Mie}$ par :

$$\beta(R, \lambda_{ON}) = \beta(R, \lambda_{OFF}) \quad (1.10)$$

$$\text{Et } \alpha_{Ray}(\lambda_{ON}) + \alpha_{Mie}(\lambda_{ON}) = \alpha_{Ray}(\lambda_{OFF}) + \alpha_{Mie}(\lambda_{OFF}) \quad (1.11)$$

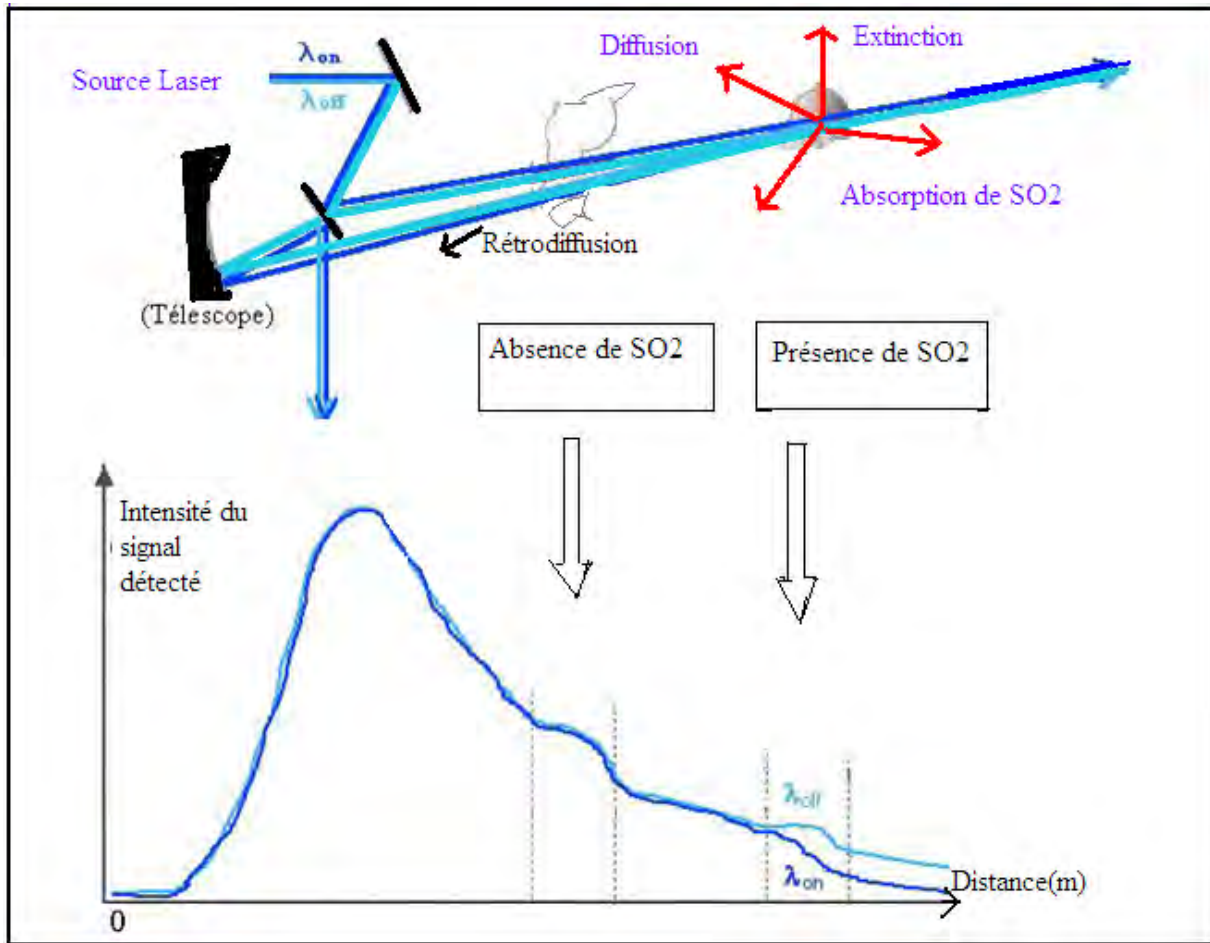


Figure 2: Principe de la technique DIAL (Lidar à absorption différentielle) [2].

De plus pour un alignement géométrique parfait des deux lasers, on a

$$\varphi_{OFF}(R) = \varphi_{ON}(R) \quad (1.12)$$

Le rapport précédent s'écrit donc :

$$\frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} = \chi \exp \left\{ 2 \int_0^R (\alpha_A(R', \lambda_{ON}) - \alpha_A(R', \lambda_{OFF})) dR' \right\} \quad (1.13)$$

Avec, nous l'avons vu,

$$\alpha_A(R, \lambda) = \sum_i N_i(R) \cdot \sigma_i(\lambda) \quad (1.14)$$

Mais λ_{ON} et λ_{OFF} ont été choisies très proche et de telle sorte que $\alpha(\lambda_{ON}) = \alpha(\lambda_{OFF})$ pour toutes les molécules autres que le polluant considéré (on néglige ici les interférences). Ainsi, la différence se simplifie encore :

$$\alpha_A(R, \lambda_{ON}) - \alpha_A(R, \lambda_{OFF}) = N(R) \cdot \Delta\sigma \quad \text{Avec} \quad \Delta\sigma = \sigma(R, \lambda_{ON}) - \sigma(R, \lambda_{OFF})$$

$N(R)$ désignant la concentration à la distance R du polluant mesuré et σ sa section efficace d'absorption.

En prenant le logarithme de l'équation (1.13), on obtient la concentration spécifique intégrée du polluant :

$$\int_0^R N(R).dR = \frac{1}{2\Delta\sigma} \left(\ln \frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} - \ln \chi \right) \quad (1.15)$$

Pour obtenir la concentration résolue spatialement, il suffit donc de dériver, de sorte que la concentration de polluant, à la distance R , vaut :

$$N(R) = \frac{1}{2\Delta\sigma} \cdot \frac{d}{dr} \ln \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF})}{I(R, \lambda_{ON})} \right) \quad (1.16)$$

Enfin si les longueurs sont appliquées à des distances R_1 et R_2 avec $\Delta R = R_1 + R_2$ on a :

$$N(R) = \frac{1}{2\Delta\sigma} \cdot \frac{1}{\Delta R} \ln \left(\frac{I(R, \lambda_{OFF}) \cdot I(R + \Delta R, \lambda_{ON})}{I(R, \lambda_{ON}) \cdot I(R + \Delta R, \lambda_{OFF})} \right) \quad (1.17)$$

$N(R)$ est exprimé en nombre de molécules par m^3 ou par cm^3 .

Cette technique permet donc d'obtenir la concentration d'un polluant choisi (un seul polluant à la fois), le long du trajet du laser dans l'atmosphère, avec une résolution ΔR minimum fonction de la durée de l'impulsion et des temps de conversion de l'électronique d'acquisition (typiquement 7,5m).

La précision de la mesure dépend de la distance sur laquelle on intègre le signal: (concentration x longueur = constante : 1ppm.m = 1ppb.km), et elle se dégrade bien entendu avec l'éloignement. Pour obtenir un meilleur rapport signal sur bruit, on fera l'acquisition de plusieurs signaux.

III.1. Présentation du LIDAR/DIAL

III.1.1. Description Technique

Le laser le plus utilisé dans le LIDAR est un laser Saphir-Titane (noté Ti: Al_2O_3 ou encore Ti:Sa). C'est un laser qualifié de tout solide puisque l'effet laser est obtenu à partir d'un cristal (barreau) de Saphir (Al_2O_3) dans lequel un faible pourcentage d'ions Alumine (Al^{3+}) est remplacé par des ions Titane (Ti^{3+}). Il est pompé par 4 lampes à éclairs (ou lampes flash), car l'absorption se fait dans une large bande du visible (400nm - 600nm).

La bande d'émission est également très large avec un pic aux environ de 800nm, ce qui fait que ce laser est accordable de 720nm à 900nm.

Entre le miroir de sortie (partiellement réfléchissant) et le miroir de fond de cavité laser (hautement réfléchissant) se trouve une cellule de Pockels quart d'onde permettant d'obtenir des impulsions très brèves (Q-Switch), et des prismes dispersifs pour rendre accordable la cavité en longueur d'onde.

Comme nous l'avons vu, la technique DIAL nécessite l'envoi de deux longueurs d'onde relativement proches, et si possible, rapidement alternées pour que la mesure ne soit pas trop perturbée par les fluctuations de l'atmosphère. Ceci est rendu possible grâce au double oscillateur ou cube rotatif placé avant les prismes de dispersion: le miroir de fond de cavité est divisé en deux miroirs indépendants placés l'un au-dessus de l'autre ; selon la position du cube rotatif, le faisceau laser est dévié vers le miroir du haut ou vers celui du bas ; un petit angle α entre les deux miroirs permet d'obtenir les deux longueurs d'ondes DIAL très proches l'une de l'autre voir Figure 3. Une photodiode visualise la rotation du double oscillateur et déclenche la décharge électrique dans les lampes flash, alternativement sur les deux angles permettant au laser d'atteindre le centre des miroirs.

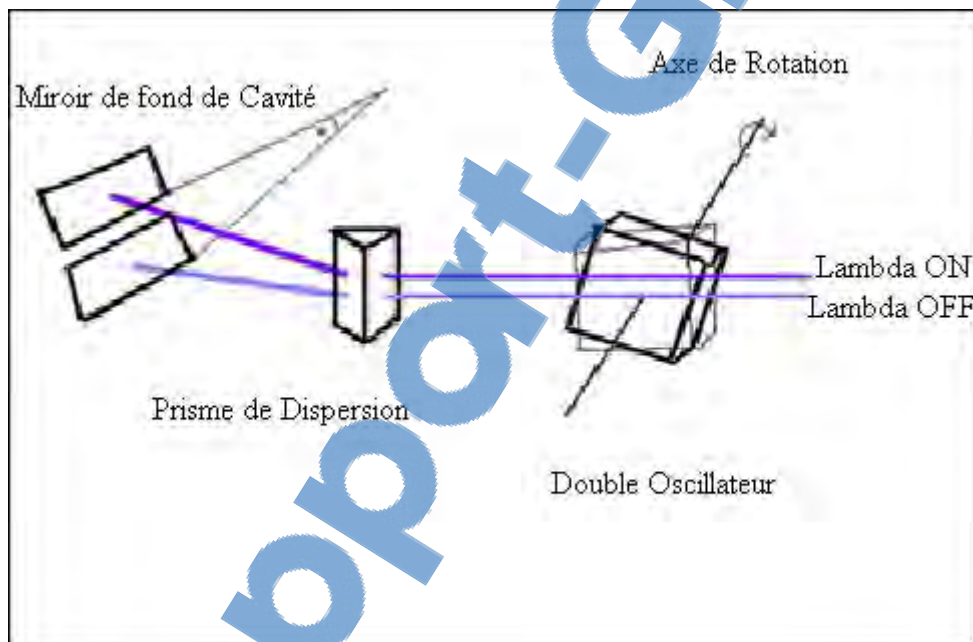


Figure 3 : Principe du double oscillateur cube rotatif servant à obtenir les deux longueurs d'onde λ_{ON} et λ_{OFF} [15].

Les impulsions délivrées par ce laser ont une puissance d'environ 150mJ à 800nm et une durée en mode déclenché de l'ordre de 30ns. Le faisceau est polarisé horizontalement et sa

divergence est inférieure au mrad. Le taux de répétition est de 20Hz (10Hz pour chaque longueur d'onde $\lambda_{ON/OFF}$).

Pour doubler encore l'énergie, le laser traverse un deuxième barreau Ti:Sa, pompé lui aussi par 4 lampes flash dont le déclenchement est synchronisé avec le premier laser. Le premier étage de ce montage est appelé oscillateur, et le deuxième, amplificateur.

III.2. Choix des longueurs d'onde DIAL pour chaque polluant

Chaque gaz possède son propre spectre d'absorption, à partir duquel sont choisies les longueurs d'ondes λ_{ON} et λ_{OFF} utilisées par la méthode DIAL. Ces longueurs d'ondes sont normalement suffisamment proches pour que seul le polluant mesuré possède une différence d'absorption très marquée entre λ_{ON} et λ_{OFF} , et que l'atténuation des signaux LIDAR ne soit due qu'à la présence de ce gaz. Cependant, il n'est pas toujours possible de trouver ce couple de longueurs d'onde idéal, notamment dans la gamme des longueurs d'onde du laser dont dispose les expérimentateurs. Il se peut donc qu'un (ou plusieurs!) gaz présent dans l'atmosphère possède aussi une différence d'absorption plus ou moins grande entre λ_{ON} et λ_{OFF} , et qu'il interfère ainsi dans le résultat de la mesure. On mesure alors des concentrations perturbées (sous ou sur évaluées) pour le gaz que l'on veut détecter, qui sont dues aux concentrations du gaz interférent.

Définition de l'interférence: si l'on effectue la mesure optique (par exemple DIAL) d'un gaz A, et qu'il y a un gaz interférent B présent sur le trajet optique, on désigne par interférence du gaz B sur le gaz A le rapport de la concentration virtuelle mesurée pour le gaz A sur la concentration réelle du gaz B (créant cette concentration virtuelle). Ce rapport s'exprime en pourcentage. Il est aussi égal au rapport inverse des différences d'absorption (celle du gaz B sur celle du gaz A) prises aux longueurs d'onde λ_{ON} et λ_{OFF} du gaz A mesuré :

$$coeff. d'interference(\% \mu g/cm^3) = \frac{\Delta\sigma_{gazB}^{(interfèrent)} M_{gazA}}{\Delta\sigma_{gazA}^{(mesuré)} M_{gazB}} \quad (1.18)$$

Prenons un exemple pour mieux comprendre : interférence entre le toluène et l'ozone

Soient deux longueurs d'onde DIAL pour ces deux polluants [19]:

- pour la mesure du toluène (C_7H_8) : $\lambda_{ON} = 266,9nm$ et $\lambda_{OFF} = 266,1nm$

- pour la mesure de l'ozone (O_3) : $\lambda_{ON} = 282,4nm$ et $\lambda_{OFF} = 286,3nm$

Les sections efficaces du toluène pour le couple de longueurs d'onde DIAL choisi sont :

$$\sigma_{C_7H_8}(266,9nm) = 11,86 \cdot 10^{-19} cm^2$$

$$\sigma_{C_7H_8}(266,1\text{nm})=0,89.10^{-19}\text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma_{C_7H_8}^{(\text{mesuré})}=10,97.10^{-19}\text{ cm}^2$$

à ses mêmes longueurs d'ondes, pour l'ozone :

$$\sigma_{O_3}(266,9\text{nm})=87,69.10^{-19}\text{ cm}^2$$

$$\sigma_{O_3}(266,1\text{nm})=92,79.10^{-19}\text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma_{O_3}^{(\text{interfèrent})}=-5,1.10^{-19}\text{ cm}^2 (\neq 0)$$

De sorte que l'absorption différentielle réellement subie pour une concentration réellement présente NO_3 d'ozone homogène sur une distance L est proportionnelle à :

$$\exp(-2N_{O_3}.\Delta\sigma_{O_3}^{(\text{interfèrent})}.L)$$

Alors que l'on croira mesurer une absorption différentielle due à la présence d'une concentration virtuelle $N_{C_7H_8}$ de toluène proportionnelle à :

$$\exp(-2N_{C_7H_8}.\Delta\sigma_{C_7H_8}^{(\text{mesuré})}.L)$$

Ces deux absorptions étant les mêmes, on a donc :

$$\text{coeff.d'interférence de l'ozone sur la mesure du toluène est : } \frac{N_{C_7H_8}}{N_{O_3}} = \frac{\Delta\sigma_{O_3}^{(\text{interfèrent})}}{\Delta\sigma_{C_7H_8}^{(\text{mesuré})}} = -46,5\%$$

La présence de 100 ppb d'ozone dans une mesure DIAL de toluène crée donc une concentration virtuelle mesurée de - 46,5 ppb. ($M(O_3)=48\text{g/mol}$ et $M(C_7H_8)=92,1\text{g/mol}$. Donc si du toluène est présent dans l'atmosphère, sa concentration sera sous-évaluée par la mesure de -46,5 ppb.

Par contre, pour une mesure DIAL de l'ozone, on a :

$$\sigma_{O_3}(282,4\text{nm})=31,41.10^{-19}\text{ cm}^2$$

$$\sigma_{O_3}(286,3\text{nm})=21,49.10^{-19}\text{ cm}^2 \Rightarrow \Delta\sigma_{O_3}^{(\text{mesuré})}=9,92.10^{-19}\text{ cm}^2$$

Et à ses mêmes longueurs d'ondes, pour le toluène :

$$\sigma_{C_7H_8}(282,4\text{nm})=0 \text{ (ou } < 10^{-22}\text{)}$$

$$\sigma_{C_7H_8}(286,3\text{nm})=0 \Rightarrow \Delta\sigma_{C_7H_8}^{(\text{interfèrent})}=0 \text{ (pas ou très peu d'absorption dans cette plage)}$$

Dans ces conditions, il n'y a pas d'interférence du toluène sur la mesure de l'ozone.

Ainsi, pour effectuer une mesure de toluène dans une atmosphère où il y a du toluène et de l'ozone, on mesurera d'abord la concentration d'ozone (mesure exacte puisque le toluène n'interfère pas), puis une mesure de toluène corrigée de la concentration virtuelle engendrée par la concentration d'ozone mesurée précédemment.

III.2.1. Le Dioxyde de Soufre SO₂ :

Le spectre d'absorption du S O₂ dans le domaine U.V. présente de nombreuses résonances très marquées. Le choix pour les longueurs d'ondes DIAL est donc multiple.

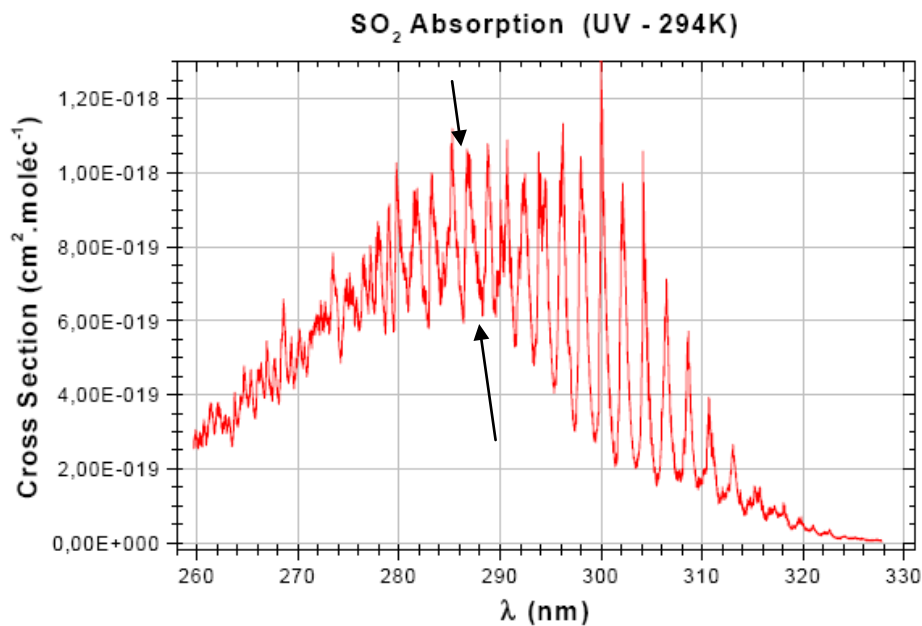


Figure 4: spectre d'absorption UV pour le SO₂. [2]

Cependant, le laser Ti:Sa n'étant accordable que sur les plages 250-300nm (triplage de fréquence) ou 375-400nm (doublage + limite sécurité oculaire) avec une puissance maximum vers 266nm ou 400nm.

Cette contrainte ajoutée à celle des interférences possibles font que le choix s'est porté sur le couple de longueurs d'onde $\lambda_{ON} = 286.9nm$, $\lambda_{OFF} = 286.3nm$.

III.2.2. L'Ozone O₃ :

Le spectre de l'ozone est un spectre qualifié de large, ne présentant pas de résonances dans l'U.V. Les deux longueurs d'onde DIAL sont donc choisies dans la partie où la pente est grande, pour maximiser la différence des sections efficaces, et minimiser l'éloignement entre les deux longueurs d'onde ainsi que les interférences avec les autres gaz.

Le meilleur couple qui a été retenu pour l'instant est: $\lambda_{ON} = 282.4nm$, $\lambda_{OFF} = 286.3nm$

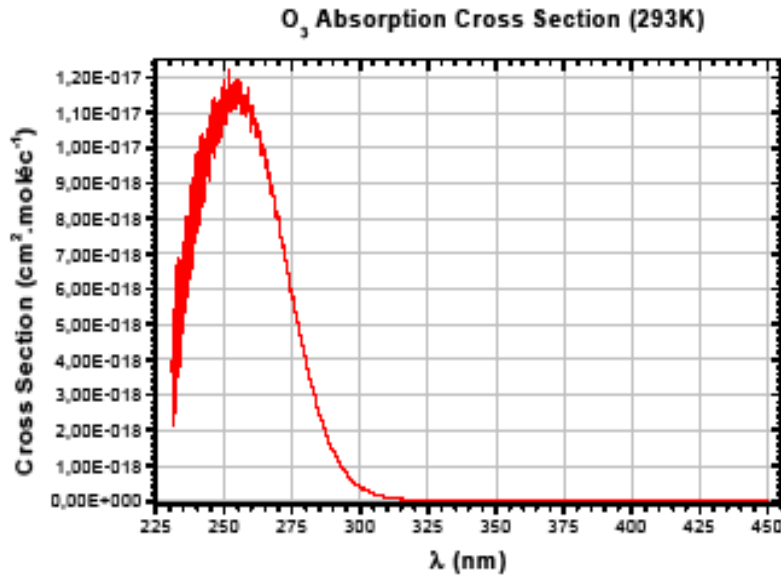


Figure 5: spectre UV pour l'O₃. [2]

L'éloignement notable des deux longueurs d'onde a certaines conséquences vis-à-vis des interférences avec les autres gaz, ainsi qu'avec les aérosols. En effet, les diffusions Rayleigh et Mie ne peuvent plus être considérées comme étant les mêmes aux deux longueurs d'onde (ce qui est une des hypothèses fortes de la technique DIAL). Si, dans l'atmosphère, il y a des aérosols en fortes concentrations, le LIDAR surestime les concentrations d'ozone, dû à l'absorption des signaux LIDAR par ces aérosols. Par conséquent, lorsqu'on exploite les signaux LIDAR réglés sur les longueurs d'onde de l'ozone, il faut toujours tenir compte d'une "correction en aérosols".

Le LIDAR ne permet pas de connaître la concentration en aérosols, mais sur la base du signal d'une des longueurs d'onde, on peut estimer la valeur de l'extinction α_{MIE} due aux aérosols le long du trajet optique, ou, ce qui est équivalent, une "visibilité" (en km). La correction que l'on applique ensuite pour déterminer la concentration réelle en ozone est fonction de cette visibilité: pour une visibilité de 30km par exemple, il faudra retrancher 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone environ, et pour une visibilité de 10km, 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Outre que ces polluants cités plus haut, il en existe d'autres qui sont choisis comme polluants critères dans l'évaluation de la qualité de l'air. La mesure de leurs concentrations est un excellent indicateur de l'état général de l'air.

Parmi ses polluants atmosphériques critères nous pouvons citer les oxydes d'azote, les oxydes de soufre et les poussières PM₁₀.

VI. Les Autres Polluants et leurs Origines

VI.1. Les oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azote, symbolisés par la formule chimique NO_x, rassemblent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ils sont émis par les véhicules à moteurs ainsi que par les installations de combustion industrielles.

Ils résultent de la combinaison à hautes températures de l'oxygène et de l'azote présents dans l'air ou dans les combustibles selon la relation suivante :



La proportion entre le NO et le NO₂ varie selon le procédé de combustion. Elle est, entre autres, fonction de la température. Le NO est émis majoritairement, mais étant très réactif il se transforme par oxydation en NO₂ dans l'air.

VI.2. Les oxydes de soufre (SO_x)

Les SO_x proviennent principalement de la combustion des combustibles fossiles (charbons, fiouls, ...), au cours de laquelle les impuretés soufrées contenues dans les combustibles sont oxydées par l'oxygène de l'air O₂ en dioxyde de soufre SO₂. Ce polluant gazeux est ainsi rejeté par de multiples petites sources (véhicules à moteur diesel, ...) et par des sources ponctuelles plus importantes (centrales de production électrique, ...). Cette famille de polluants est responsable en grande partie du phénomène des pluies acides.

VI.3. Les poussières (PM₁₀)

Elles sont symbolisées par le sigle « P M10 », qui correspond à la mesure des poussières inférieures à 10 µm de diamètre moyen et qui restent en suspension dans l'air. Elles peuvent être d'origine naturelle ou anthropique.

Les particules en suspension dans l'air proviennent à la fois de l'industrie, du chauffage et du trafic automobile (suies, usure des pièces mécaniques et des pneumatiques). Les véhicules diesels sont les principaux émetteurs routiers et génèrent de très fines particules (diamètre inférieur à 0.5 µm).

Conclusion :

Le choix des longueurs d'onde pour une mesure DIAL est donc déterminé par le spectre d'absorption du polluant détecté, mais également par les spectres des autres polluants susceptibles d'être également présents sur le trajet optique

Chapitre II. LIBS et détection des métaux lourds dans des échantillons de sol

I. Principe de la Spectroscopie de Plasma induit par Laser

La LIBS est une forme de spectroscopie d'émission atomique dans laquelle un laser est utilisé comme source d'excitation. Le principe de base est illustré dans la figure ci-dessus. La sortie est doublée d'une fréquence laser Q Switch de Nd-YAG. Pouvant accéder à des énergies pulsées variables supérieures à 200mJ, la durée des impulsions est de 3-4 ns et avec un taux de répétition de 10 Hz. Cette impulsion est focalisée par l'utilisation d'une lentille focale distante de quelques centimètres, toute la surface du matériau est par conséquent analysée [20].

Ainsi pour une durée des tirs, qui est typiquement de quelques nanosecondes, la densité surfacique du matériau peut être supérieure à 1 Gw/cm^2 . Avec cette densité, une fraction de l'ordre du mg du matériau est éjectée de sa surface par un processus connu tel que l'ablation laser. Après ablation la plume de plasma qui s'échappe de ce matériau nous donne toutes les informations sur notre échantillon en passant par l'analyse du spectre obtenu.

II. Montage expérimental

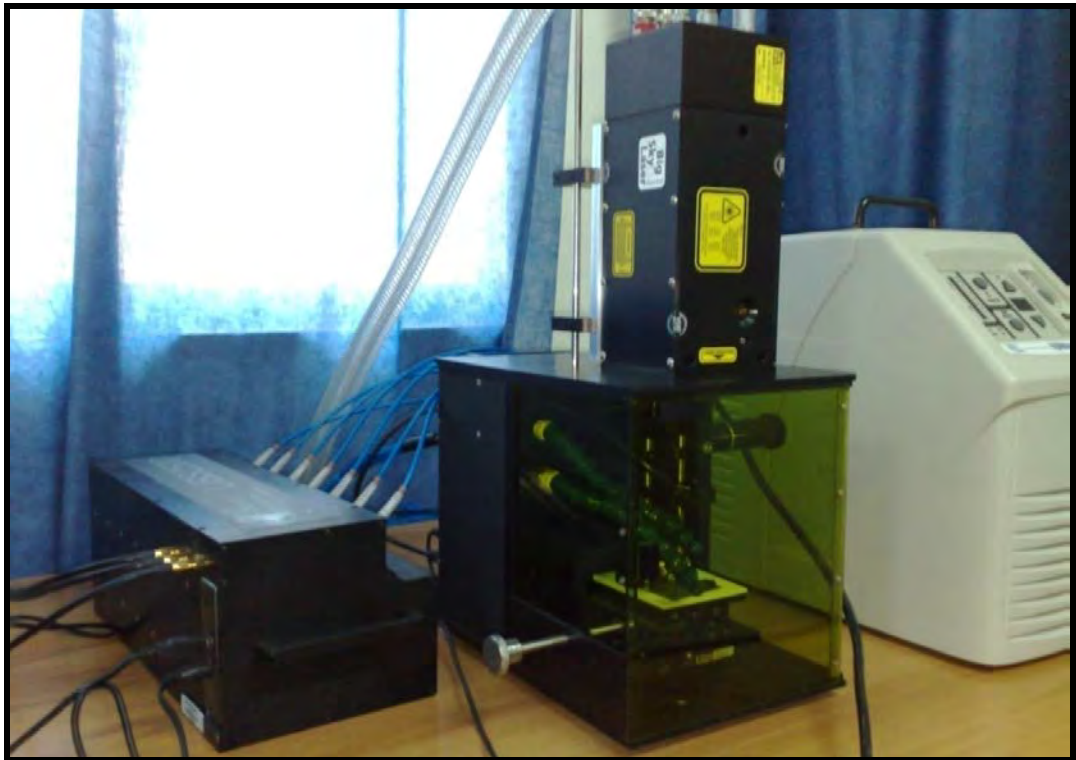


Photo du Montage expérimental utilisé pour la détection des métaux lourds par la technique de spectroscopie de plasma induit par laser(LIBS).

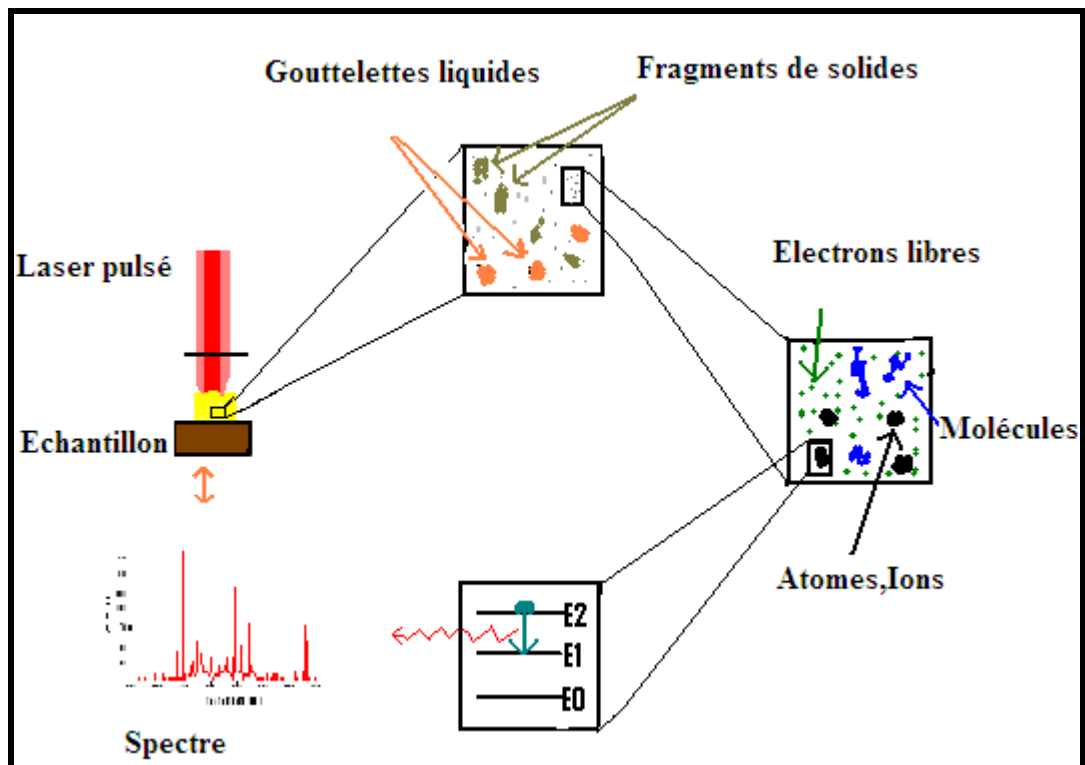


Figure 1 : Dispositif expérimental LIBS

Deux types de rayonnement se superposent dans un spectre LIBS :

- Un rayonnement continu provenant des électrons libres du plasma qui, lorsqu'ils passent au voisinage d'un ion, perdent une partie de leur énergie cinétique sous forme d'un photon sans toutefois se recombiner (free free transition). La longueur d'onde de ces photons ne correspond donc pas à une différence d'énergie entre deux niveaux quantiques. Ce phénomène est appelé Bremsstrahlung, littéralement « rayonnement de freinage » en allemand [8,11]. Il est très intense dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît rapidement.
- Un rayonnement discret de durée de vie beaucoup plus longue correspondant aux raies d'émission caractéristiques des atomes, dont la longueur d'onde est quantifiée, et à certaines bandes moléculaires.

C'est ce spectre de raies qui est particulièrement intéressant car il permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon. Cependant, il est initialement masqué par le continuum intense du Bremsstrahlung. L'enregistrement du spectre doit donc être décalé dans le temps par rapport à l'impact de l'impulsion sur l'échantillon, de sorte que le rapport signal sur fond permette d'observer les raies dans de bonnes conditions. Par ailleurs, le plasma ayant une durée de vie

limitée typiquement de 100 ns à 50 μ s, on ne peut pas non plus trop décaler la détection sous peine de perdre complètement le signal. Il y a donc un compromis à trouver à la fois sur le délai de la détection, ajusté à l'aide d'un signal de déclenchement entre le laser et le spectromètre, et sur son temps d'intégration pendant lequel le détecteur accumule le signal [8].

Notons que dans beaucoup d'articles sur la LIBS, les auteurs choisissent de placer l'échantillon à une certaine distance en avant du foyer de la lentille. Aragon et al. [12] font une observation qu'ils attribuent au fait qu'au foyer, où la fluence est maximale le plasma formé est très dense et absorbe la plus grande partie de l'impulsion, par conséquent moins d'énergie sont disponibles pour exciter les raies d'intérêt. Ils montrent également qu'à la distance où l'émission est la plus intense, les fluctuations tir à tir d'une raie du Ni sont pratiquement 10 fois moins importantes qu'au foyer. Une autre raison de placer l'échantillon en avant du foyer est qu'à haute fluence, on peut générer un plasma dans l'air avant que l'impulsion n'ait atteint la cible, on perd donc de l'énergie pour former un plasma « utile».

III. Influence des paramètres expérimentaux(LIBS)

Plaçons-nous du point de vue pragmatique de l'expérimentateur, qui a la possibilité de jouer sur de nombreux degrés de liberté afin d'optimiser un paramètre, d'améliorer la qualité du signal ou de mieux comprendre une interaction dans l'ordre chronologique de l'expérience, on pourra ainsi faire varier les paramètres du laser, de l'optique de focalisation, de l'échantillon, du milieu ambiant, du dispositif de collecte de l'émission lumineuse, du spectromètre et enfin du détecteur. Dans cette partie nous passons en revue, en nous appuyant sur la littérature existante, l'effet de ces différents paramètres [7-10].

III.1. Interaction Laser matière

III.1.1 L'outil Laser

Le laser est évidemment l'outil de base de la LIBS. Son profil temporel, spectral, énergétique et spatial conditionne l'ablation de l'échantillon et la formation du plasma. La stabilité des paramètres du faisceau a des conséquences directes sur la reproductibilité du plasma et sur l'analyse qui s'ensuit. Il est donc important de caractériser précisément l'influence des paramètres du laser et de minimiser leurs fluctuations.

Le laser le plus utilisé est le laser solide Nd-YAG dont ses propriétés et ses caractéristiques sont expliquées ci-dessous.

III.1.1.1. Laser à néodyme-YAG :

Un effet laser peut être induit dans des ions Nd^{3+} enchâssés dans une matrice solide appropriée. Plusieurs matrices, y compris certains verres spéciaux, sont adaptés, mais celle qui est utilisée la plus fréquemment est le Grenat d'Yttrium et d'Aluminium ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), noté YAG.

L'atome de néodyme a la configuration fondamentale... $4d^{10}4f^45s^25p^66s^2$ et un état fondamental $5I^4$. La configuration fondamentale de Nd^{3+} est ... $4d^{10}4f^35s^25p^6$ et, parmi les termes qui en sont issus, $4I$ et $4F$ sont ceux qui sont importants dans le laser. L'effet laser concerne principalement la transition $4F^{3/2} - 4I^{11/2}$ à environ $1.06\mu\text{m}$.

Puisque $4I^{11/2}$ n'est pas l'état fondamental, le laser fonctionne selon un système à quatre niveaux selon la figure ci-dessous. Dans le fonctionnement pulsé, la puissance de crête de chaque impulsion est suffisamment élevée pour engendrer des seconds, troisièmes ou quatrièmes harmoniques, respectivement à 533, 355, et 266 nm en utilisant des cristaux appropriés [5] [6].

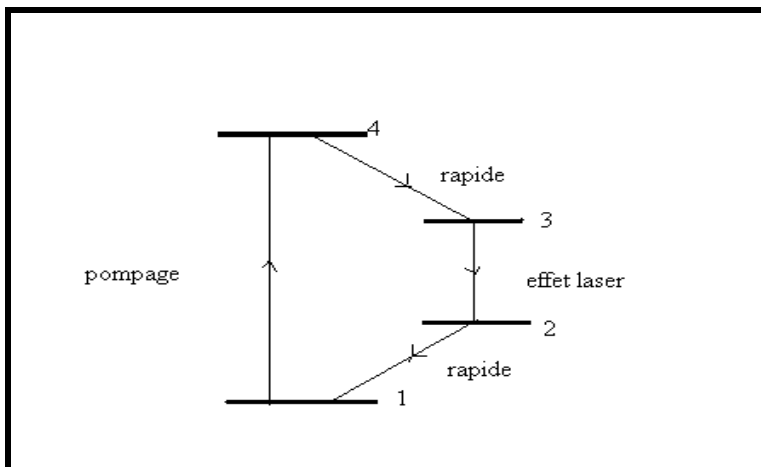


Figure 2 : Système laser à quatre niveaux

III.1.1.2.LIBS à Double pulse

La littérature existante démontre que, même dans la configuration la plus simple impliquant deux lasers identiques, la technique à double impulsion permet d'obtenir une plus grande sensibilité significative de la LIBS (correspondant à une nette amélioration des limites de la détection) pour plusieurs éléments d'intérêt. Sattmann et al. (1995)[44] ont observé une élévation de l'intensité et une augmentation de la quantité de matière ablatée quand ils utilisent des impulsions multiples d'un même laser Nd-YAG, comparé à deux lasers combinés

d'impulsion simple avec une même énergie. St-Onge et al. (1998) [45] ont aussi utilisé un laser Nd-YAG en mode double impulsion et ils ont étudié l'évolution temporelle de l'intensité des raies, la température du plasma et la densité électronique comme une fonction d'interpolation par intervalle sur un échantillon d'alliage d'aluminium. Ils ont trouvé une augmentation significative de l'intensité des raies d'émission, et ont noté que le ratio signal-continuum est particulièrement amélioré en mode double impulsion. D'autre part ils n'ont pas pu observer une augmentation significative des grandeurs comme la température du plasma, la densité électronique. Par conséquent, l'augmentation du signal n'est pas attribuée à une excitation suffisante du plasma pré existant, mais plutôt à une grande ablation qui augmente le nombre de particules dans le plasma et le volume du plasma lui même. Afin d'étudier les raisons physiques d'une telle grande ablation, des auteurs comme Cristoforetti et al. 2004) [46] ont exécuté un laser en mode double impulsion sur une cible de cuivre jaune (laiton) suivant des interpolations avec un temps d'intégration différent et à différentes pressions de gaz tampons.

Les résultats indiquent que l'augmentation observée dans les expériences à double impulsion montre une différence de couplage laser matière dans la première et deuxième ablation laser. En fait, le gaz tampon absorbe une grande partie de la première énergie d'impulsion laser l'empêchant d'atteindre la cible, alors que la deuxième impulsion laser produite, fonctionne dans une pression ambiante d'un gaz rare, et son expansion est réduite de sorte que toute son énergie puisse atteindre la cible et enlever une grande quantité du matériau.

III.1. 1.3. Durée d'impulsion

La durée d'impulsion τ est un paramètre clef de l'interaction laser-cible. Les mécanismes fondamentaux de l'ablation sont en effet très différents selon que l'impulsion a une durée très courte (femtoseconde) ou très longue (nanoseconde) par rapport au temps caractéristique de transfert de l'énergie des électrons vers le réseau, ou comparable à ce dernier (régime picoseconde). Ce temps caractéristique détermine la frontière entre les phénomènes thermiques fusion puis vaporisation et non thermiques ionisation rapide du matériau intervenant dans le processus d'ablation laser.

Ses mécanismes dépendent à la fois des propriétés du matériau et des caractéristiques de l'impulsion, en particulier sa durée qu'il faut comparer aux temps caractéristiques du comportement des électrons dans le matériau. Ces échelles de temps sont les suivantes :

- 1 fs : absorption des photons par les électrons.

- 100 fs : thermalisation des électrons. C'est le temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des électrons (distribution de Fermi– Dirac) après avoir absorbé l'énergie du laser.
- ps : refroidissement des électrons et transfert d'énergie vers les atomes neutres et les ions.
- 10 ps : diffusion thermique dans le matériau. C'est le temps nécessaire pour atteindre une distribution thermique d'énergie des phonons (distribution de Bose–Einstein).
- 100 ps : fonte du matériau et début de l'ablation [11,12].

Ainsi la picoseconde, correspondant à la relaxation électrons–réseau, fournit un ordre de grandeur de la limite entre les phénomènes thermiques et non thermiques. En conséquence l'interaction laser–cible ne sera pas de même nature selon que l'on se place en régime d'excitation « standard », c'est-à-dire avec des impulsions nanoseconde, ou ultracourt, c'est-à-dire avec des impulsions de l'ordre de 100 fs ou moins. Dans ce cas l'impulsion est trop brève pour que les atomes neutres et les ions aient le temps de réagir avant la fin de l'interaction laser–matière, alors qu'en régime nanoseconde l'ablation démarre bien avant la fin de l'impulsion, ce qui implique une interaction entre le plasma en formation et le laser. En d'autres termes, en régime ultracourt ni conduction thermique ni mouvement de matière n'interviennent pendant la durée de l'impulsion ; en régime nanoseconde on a à la fois un transfert de chaleur et l'expansion du plasma lors de l'interaction avec le laser.

III.1.1.4. La longueur d'onde

La longueur d'onde de l'impulsion détermine la profondeur de pénétration optique du laser, qu'il faut comparer à la profondeur de diffusion thermique.

Par conséquent, dans l'UV visible l'énergie du laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique à partir de la surface. Dans l'infrarouge au contraire, la cible est initialement chauffée en volume. Dans tous les cas cependant, si la fluence est suffisante l'impulsion va être absorbée à son tour par Bremsstrahlung inverse.

Cette approche simplifiée « orientée matériau » néglige l'interaction entre la fin de l'impulsion et le plasma en expansion ; elle n'est donc valable que lorsque l'on travaille près du seuil d'ablation ; il est de l'ordre de 0.1 à 1 J/cm² pour les métaux (Pour fixer les idées une impulsion de 10 ns de 100 μJ focalisée sur un spot de 100 μm de diamètre correspond à une fluence de l'ordre de 1 J/cm², soit une irradiance de 10⁸ W/cm².) et que le plasma formé, peu

dense, n'absorbe pratiquement pas la radiation incidente. On dit qu'il est optiquement mince. Dans le cas contraire il faut prendre en compte le couplage entre la cible, le laser et le plasma.

III.1.1.5. Energie par impulsion fluence

L'énergie totale de l'impulsion laser n'est pas une information pertinente dans la mesure où le faisceau est focalisé. À condition de focaliser suffisamment fort, on peut avoir un signal LIBS avec des impulsions d'énergie aussi basse que 10 nJ. Il faut donc prendre en compte la surface du spot irradié, ce qui revient à parler en termes de densité surfacique d'énergie (fluence) ou de puissance (irradiance). Cependant, nous avons vu au paragraphe précédent qu'en régime ultracourt, le seuil d'ablation dépendait faiblement de la durée d'impulsion. La fluence est donc une grandeur plus significative que l'irradiance, c'est la raison pour laquelle elle est unanimement employée dans la communauté de l'ablation. En revanche, énergie de l'impulsion, fluence ou irradiance sont indifféremment employées dans la littérature sur la LIBS, au prix parfois d'imprécisions sur les conditions réelles de l'expérience.

Dans le processus d'ablation la fluence est un paramètre indissociable de la durée d'impulsion. Récapitulons ici les principaux éléments sur l'effet de la fluence :

- Lorsque la fluence augmente, l'impulsion est en grande partie soit réfléchiée par la surface de la cible (en régime femtoseconde), soit absorbée par le plasma en expansion par Bremsstrahlung inverse (en régime nanoseconde). Dans ce cas le plasma est plus chaud, plus dense, plus lumineux et son degré d'ionisation augmente. Sa durée de vie est également plus longue. L'émission des raies est plus intense, mais le Bremsstrahlung également, ce qui n'entraîne pas de gain sur le rapport signal sur fond.

- Aux fluences très supérieures au seuil d'ablation, celle-ci est dominée par les effets thermiques, qui n'ont pas la même origine selon que l'on travaille en régime nanoseconde ou en régime ultracourt, mais qui pénalisent sa reproductibilité. Castle et al. [12] illustrent cela en montrant que l'écart-type de l'intensité des raies d'émission, calculé à partir de 100 tirs laser sur une cible en translation, augmente avec la fluence.

- La distribution de taille des particules s'élargit lorsque la fluence augmente en raison de la fragmentation de la cible et/ou de l'explosion de phase qui projettent dans le plasma de grosses particules liquides ou solides.

- Travailler près du seuil d'ablation limite les effets thermiques et améliore donc la stoechiométrie des particules.

III.1.1.6. Mode spatial focalisation du faisceau

La qualité spatiale du faisceau influe directement sur la géométrie du spot au niveau de l'échantillon et donc sur la fluence. En effet, une source ponctuelle (quasi-) monochromatique ; c'est-à-dire un laser forme au foyer d'une lentille parfaite une image qui est la transformée de Fourier de la transmittance dans le plan situé juste avant la lentille. Classiquement, si celle-ci est circulaire et uniformément éclairée, la transmittance est une fonction porte qui vaut 1 sur la surface de la lentille et 0 ailleurs : on obtient dans le plan image une fonction de Bessel qui détermine la forme de la figure d'Airy bien connue, dont la tache centrale concentre la majeure partie de l'énergie et a pour diamètre $2.44\lambda f/\Phi$, avec f la distance focale de la lentille et Φ son diamètre. Cette expression est généralement utilisée pour évaluer la fluence sur l'échantillon, bien que le profil spatial des impulsions soit plutôt gaussien qu'uniforme. Il s'agit cependant d'un cas d'école, et ce pour deux raisons principales:

- Le montage de LIBS typique utilise un laser Nd : YAG pompé par des lampes flash. Ce mode de pompage du milieu amplificateur n'est pas des plus homogènes et entraîne des fluctuations importantes du mode spatial du faisceau tir à tir, qui se répercutent sur la fluence incidente puis sur le signal LIBS. Comme celui-ci dépend non linéairement de la fluence, il est impossible de corriger ces fluctuations par une simple mesure de l'énergie à chaque tir, comme on le fait couramment en fluorescence induite par laser, par exemple.

- Les systèmes de focalisation ne sont jamais totalement dépourvus d'aberrations ; celles-ci sont de nature diverse et impliquent un étalement de la tache image au foyer du système. Ainsi dans le cas d'une lentille simple, pour un faisceau parallèle à l'axe l'aberration sphérique diminue la fluence au foyer de plus d'un ordre de grandeur pour une lentille ouverte à $f/4$ – $f/5$, et entraîne une modulation de l'intensité dans la direction de l'axe optique qui peut conduire à la formation de micro plasmas dans l'air avant d'atteindre la cible.

Pour pallier à ces deux problèmes, on peut d'une part utiliser un laser pompé par diodes dont le milieu amplificateur, uniformément excité, délivre un faisceau gaussien (quasi-)limité par la diffraction et très stable en énergie, d'autre part adopter un dispositif de focalisation corrigé des aberrations sur l'axe, essentiellement l'aberration sphérique, par exemple un doublet de lentilles ou un miroir parabolique.

Quoi qu'il en soit, en pratique les cratères formés ont des dimensions bien supérieures aux prédictions théoriques, en raison des aberrations, de l'imprécision sur la distance lentille–cible et des effets thermiques de l'ablation [13].

III.2. Echantillon

Au sens large, le terme « cible » désigne ici l'échantillon et son milieu ambiant communément l'air, mais d'autres gaz sont également utilisés, ou même l'eau dont les caractéristiques physico-chimiques influencent l'interaction avec le laser et les propriétés du plasma.

III.2.1. Paramètres de l'échantillon

L'effet de l'humidité de l'échantillon a été étudié par plusieurs auteurs. Il apparaît que l'énergie du laser est préférentiellement consommée pour vaporiser l'eau contenue dans le matériau, à raison de 3.4 eV/molécule, plutôt que pour former un plasma « utile » du point de vue analytique.

III.2.2. Nature et pression du gaz ambiant

Le plasma créé par ablation laser se développe dans le gaz ambiant et interagit nécessairement avec lui. Ce dernier contribue à confiner la plume et à ralentir son expansion dès que sa pression est supérieure à ≈ 1 mbar. Au regard de l'intensité de l'émission du plasma, cet effet de confinement est optimum à basse pression et permet d'augmenter le signal de 1 à 2 ordres de grandeurs par rapport à la pression atmosphérique. En deçà de cette pression optimale, le plasma se refroidit rapidement par expansion libre dans le gaz, il n'est pas entretenu par les collisions.

À l'inverse, aux pressions plus hautes l'énergie du plasma est dissipée au contact du gaz ambiant par conduction thermique et par collisions.

La diminution de pression entraîne l'augmentation du volume du plasma, donc la diminution de sa densité. Ceci a deux conséquences :

- Réduction de l'effet Stark : cet effet, dû au champ électrique régnant dans le plasma, entraîne un élargissement spectral des raies d'émission ; il est d'autant plus intense que la densité d'électrons est élevée. À basse pression, l'affaiblissement de l'effet Stark conduit à l'amélioration de la résolution spectrale par affinement des raies d'émission.

- Réduction de l'auto absorption : lorsque la densité du plasma diminue il devient de plus en plus optiquement mince, ce qui signifie qu'il réabsorbe de moins en moins les photons qu'il émet. L'intensité des raies est donc plus linéaire avec la concentration de l'espèce recherchée [8].

III.3. Collecte et analyse du signal

Le plasma créé par ablation laser est un objet lumineux à trois dimensions, fortement hétérogène et dont la durée de vie est limitée dans le temps. Savoir comment collecter le rayonnement qu'il émet n'est donc pas une question évidente. Il s'agit ensuite d'analyser cette lumière à l'aide d'un spectromètre et d'un détecteur adaptés.

III.3.1. Dispositif de collecte

Le plus simple qui soit, largement employé, consiste à placer à proximité du plasma une fibre optique reliée au spectromètre. La quantité de lumière ainsi récupérée dépend alors de l'ouverture numérique de la fibre, de son diamètre de cœur et de sa distance au point d'impact sur l'échantillon. La fibre est généralement placée de façon à ce que l'émission soit intégrée spatialement, ce qui évite d'interpréter une fluctuation locale d'émission à l'intérieur du plasma comme une variation de la concentration de l'analyte. Une variante de cette technique consiste à imager le plasma à l'entrée de la fibre à l'aide d'un système optique de collecte de plus grande ouverture numérique, ce qui permet d'augmenter la quantité de signal. Il est également possible d'utiliser un faisceau de fibres plutôt qu'une fibre unique. Côté spectromètre, le faisceau est en général aligné verticalement et placé devant la fente d'entrée. Côté plasma, il est également possible d'aligner les fibres dans la direction de la plume afin d'obtenir une résolution spatiale par tranche.

Dans le plasma il existe de forts gradients de concentration des différentes espèces, de la température et de la densité d'électrons. Ces variations spatiales impliquent que des précautions doivent être prises pour caractériser le plasma. Ainsi il a été montré que la mesure de T_e à partir de spectres intégrés spatialement donnait des résultats très imprécis et très dépendants des raies d'émission choisies [15]. De même, pour un délai donné l'intensité des raies des éléments est fonction de la distance à la surface, ce qui implique que la sensibilité de la courbe d'étalonnage passe par un optimum en fonction de cette distance. Réciproquement, la distribution des constituants de l'échantillon dans le plasma n'est pas identique pour tous les éléments; dans ce cas une détection résolue spatialement peut entraîner une erreur sur la mesure quantitative [8] [6] [15].

III.4. Spectromètre

La mesure spectroscopique par LIBS, qu'il s'agisse de calculer une température, une densité d'électrons ou la concentration d'une espèce, suppose d'avoir accès à un nombre suffisant de raies d'émission et que celles-ci soient suffisamment bien définies, c'est-à-dire qu'elles interfèrent le moins possible entre elles. On cherche donc simultanément la plus large bande spectrale d'observation possible et la meilleure résolution. Trois types de spectromètres sont aujourd'hui utilisés en LIBS :

Les spectromètres Paschen–Runge contiennent un réseau standard qui diffracte la lumière incidente vers un ou plusieurs détecteurs ponctuels, photomultiplicateurs (PM) par exemple, disposés sur la circonférence d'un cercle centré sur le réseau appelé cercle de Rowland. Typiquement chaque détecteur est aligné dans la direction d'une raie d'émission particulière.

Les spectromètres Czerny-Turner sont les plus répandus. Ils sont composés d'une fente d'entrée, d'un premier miroir qui collimate le faisceau en direction du réseau, après lequel un second miroir image la fente dans le plan de sortie. Le détecteur est un capteur CCD à une ou à deux dimensions. Une détection monocanal est également possible (configuration monochromateur) mais ce type de système tend à devenir obsolète.

Les spectromètres Echelle, munis de détecteurs intensifiés, ont commencé à être utilisés en LIBS il y a environ 10 ans. Ce type de spectromètres contient un prisme dont le rôle est de séparer les ordres de diffraction du réseau dans la direction orthogonale au plan de diffraction. Le signal de sortie est donc une image à deux dimensions enregistrée par une matrice CCD à partir de laquelle un algorithme calcule le spectre. Les systèmes Echelle associent ainsi large bande passante et haute résolution [8] [11].

III.5. Détecteur

Il est impératif de disposer d'un détecteur dont la résolution temporelle soit compatible avec les temps caractéristiques de décroissance des raies atomiques et du fond continu. Ces temps sont corrélés à la fluence du laser sur la cible ; ils s'étalent de quelques dizaines de nanosecondes à quelques dizaines de microsecondes. Avec une électronique standard, on atteint communément des temps de réponse de 0.1 à 1 μ s. Si cela peut suffire dans la plupart des cas, lorsque l'on travaille à faible énergie (< 1 mJ) ou que l'on souhaite une résolution temporelle plus fine, on place un intensificateur devant le détecteur. Un intensificateur est formé d'une photocathode suivie d'une galette à micro canaux aux bornes de laquelle est

appliquée une haute tension, et qui permet de multiplier les électrons arrachés à la photocathode. En sortie les électrons impactent une couche de phosphore qui émet à son tour de la lumière, collectée ensuite par un pavé de fibres optiques qui la guident jusqu'à la matrice CCD. Comme son nom l'indique, son rôle est avant tout d'amplifier le signal lumineux en jouant sur la tension appliquée à la galette à micro canaux. Mais de surcroît l'électronique de cette dernière est conçue pour fonctionner à l'échelle de la nanoseconde, il est donc possible de commander le délai t_d d'ouverture de l'intensificateur à 1 ns près pour un temps d'intégration w minimal de l'ordre de 10 ns ces valeurs dépendent du détecteur [8].

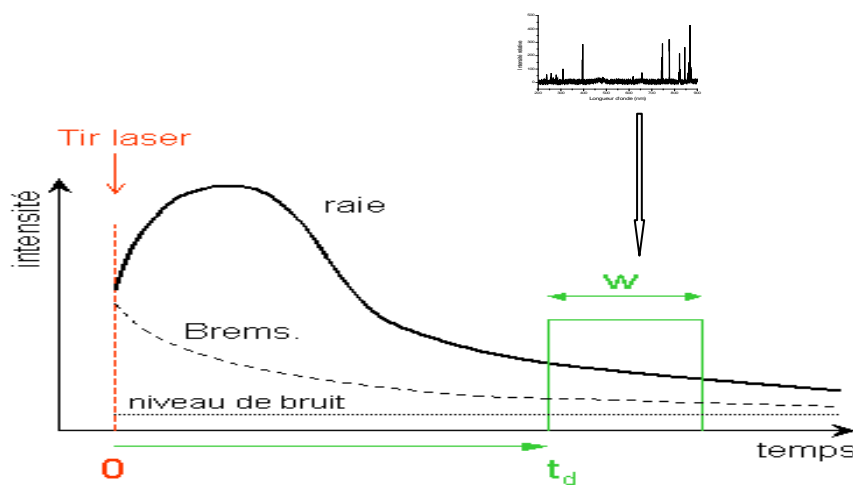


Figure 3 : Principe de la détection résolue en temps. T_d : délai de la détection. W : temps d'intégration [8] [11].

IV. Etude des régimes nano et femtoseconde

IV.1. En régime nanoseconde :

Du point de vue temporel, le temps de relaxation électrons–neutres et électrons– ions étant très largement inférieur à la durée d'une impulsion nanoseconde, on peut considérer que les électrons et les atomes se comportent de manière adiabatique par rapport à l'excitation du laser. Ceci signifie que l'énergie du laser absorbée par les électrons est instantanément convertie en chaleur par le couplage électrons–réseau.

Les températures des électrons et des particules plus lourdes sont alors égales et suivent instantanément les variations d'intensité de l'impulsion. Le matériau est donc successivement fondu puis vaporisé. Réciproquement, du point de vue spatial on peut dire que

la longueur caractéristique de diffusion thermique est bien supérieure à la profondeur de pénétration du laser $l_{\text{abs}} = 1/\alpha$, avec α le coefficient d'absorption du matériau (m^{-1}).

$$L_{th} = D\tau \quad (2.1)$$

Où D est la diffusivité thermique de la cible et τ la durée d'impulsion.

L'approche thermique offre ainsi un point de départ relativement simple pour modéliser l'ensemble du processus d'ablation, et elle est utilisée à cette fin par de nombreux auteurs [7] [9] [27]. Elle se résume à l'équation de conduction de chaleur à une dimension dans laquelle on néglige la contribution du couplage électrons-réseau :

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) + I(t) A \alpha \cdot \exp(-\alpha z) \quad (2.2)$$

Avec ρ la densité de la cible ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C sa capacité thermique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T sa température (K), κ sa conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), A le coefficient de transmission en intensité à l'interface et $I(t)$ la densité volumique de puissance du laser ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$). La direction z est normale à la surface.

En régime d'excitation nanoseconde, l'interaction entre le laser et le plasma en expansion fait intervenir trois mécanismes principaux :

- Le Bremsstrahlung inverse est l'absorption d'énergie de l'impulsion par un électron libre au voisinage d'un atome neutre ou d'un ion. Cette énergie est convertie en énergie cinétique. Ce phénomène est la réciproque exacte du Bremsstrahlung. La théorie montre que la section efficace d'absorption par Bremsstrahlung inverse varie comme λ^3 pour les électrons au voisinage des ions et comme λ^2 au voisinage des neutres, elle est donc beaucoup plus importante dans l'infrarouge que dans l'ultraviolet.

- La photoionisation correspond à l'absorption par un atome d'un photon laser d'énergie suffisante pour l'ioniser. Cette énergie n'est pas nécessairement égale au potentiel d'ionisation de l'atome si celui-ci se trouve dans un état excité. Ce processus, contrairement au précédent, est favorisé par les courtes longueurs d'onde.

- L'ionisation par avalanche ou en cascade est provoquée par un électron dont l'énergie cinétique est suffisante pour ioniser par collision un atome voisin. Par Bremsstrahlung inverse, le nouvel électron libre va à son tour gagner de l'énergie cinétique et peut ioniser de la même façon un atome voisin. Le nombre d'électrons libres ainsi créés croît alors

exponentiellement pendant l'interaction avec le laser. Notons que ce processus démarre aléatoirement à partir d'un électron dont l'énergie de liaison est inférieure à celle des autres.

IV.2. En régime femtoseconde

En régime femtoseconde, le couplage électrons phonons n'intervient pas pendant la durée de l'impulsion : les ions restent froids pendant que les électrons absorbent l'énergie du laser, ou encore la profondeur de pénétration du laser est supérieure à la longueur de diffusion thermique ($l_{\text{abs}} > l_{\text{th}}$). On peut ainsi découpler d'une part l'absorption d'énergie par la cible, d'autre part l'éjection de matière à partir d'un état du matériau fortement hors équilibre. Comme en régime nanoseconde, le Bremsstrahlung inverse, la photoionisation et l'ionisation par avalanche participent à l'excitation des porteurs. Mais d'autres mécanismes d'ionisation apparaissent en raison de la puissance crête considérable des impulsions femtoseconde 4 à 6 ordres de grandeur supérieure à celle d'impulsions nanoseconde, en particulier.

- ✚ L'ionisation multi photonique est l'ionisation d'un atome par absorption simultanée de plusieurs photons dont l'énergie cumulée dépasse le potentiel d'ionisation du niveau d'énergie sur lequel se trouve l'électron. Elle est d'autant plus probable que le nombre de photons requis est faible ; par conséquent elle est favorisée aux courtes longueurs d'onde qui nécessitent moins de photons pour atteindre une énergie donnée.
- ✚ L'ionisation tunnel, comme l'ionisation multiphotonique, intervient lorsque le champ électrique incident est suffisamment important pour déformer les barrières de potentiel qui maintiennent l'électron dans le champ du noyau d'un atome. L'électron est alors éjecté. Étant donné l'intensité du champ laser requise pour avoir de l'ionisation tunnel, elle n'est susceptible d'avoir lieu qu'en régime femtoseconde.

Quel que soit le mécanisme d'ionisation, si la fluence est suffisante la densité d'électrons atteint rapidement en surface la densité critique. Dès lors le plasma réfléchit comme un métal la radiation incidente. Notons que ce plasma formé au niveau de la surface est bien un plasma au sens général du terme c'est-à-dire un milieu ionisé et ne doit pas être confondu avec la plume du plasma, qui est l'objet d'étude de la LIBS, dont l'expansion démarre bien après l'impulsion femtoseconde. Lorsque l'on travaille très au-dessus du seuil d'ablation (100 fois plus haut), le matériau est totalement ionisé en quelques femto secondes et la quasi-totalité (90 %) de l'énergie de l'impulsion est réfléchi. Pour certains auteurs, cela implique un rôle important du plasma dans le processus d'ablation, par effet thermique au contact de la cible.

Faisons un bref bilan des mécanismes de l'ablation laser nanoseconde et femto seconde. La principale différence entre les deux régimes est la nature thermique de l'interaction dans le premier cas, alors que dans le deuxième cas elle résulte de l'ionisation de la cible, probablement totale dans le volume de pénétration du laser, dont l'efficacité dépend fortement des paramètres de l'impulsion. En revanche, le mouvement de matière en régime nanoseconde est provoqué par des processus plus incontrôlables liés aux instabilités hydrodynamiques de la couche liquide et moins dépendants du laser. De manière générale, les effets thermiques nuisent à la reproductibilité de l'ablation et peuvent affecter l'analyse du plasma. Il faut également souligner que le régime femto seconde n'est pas à l'abri des effets thermiques dès lors que l'on travaille très au-dessus du seuil d'ablation. D'autre part, dans ces conditions on atteint rapidement la densité critique, au détriment de l'efficacité d'ablation puisque l'impulsion est réfléchiée avant d'arriver à la cible. D'un autre côté le plasma doit être suffisamment lumineux pour pouvoir effectuer une mesure spectrométrique, ce qui impose de travailler à une fluence suffisamment haute. Il s'agit donc de trouver un compromis entre les conditions idéales de l'ablation et les conditions idéales de l'analyse du plasma, qui ne coïncident pas tout à fait [16].

V. Mécanismes d'émission du plasma :

Dans ce paragraphe nous listons les différents mécanismes d'excitation et de désexcitation des atomes, des ions et des molécules dans la plume du plasma après la fin de l'impulsion.

En ce qui concerne l'émission des électrons, il s'agit du Bremsstrahlung que nous avons mentionné dans la partie II, c'est-à-dire le rayonnement continu émis lors du freinage des électrons au voisinage d'un ion ou d'un atome neutre. Ces mécanismes dissipent l'énergie du plasma et leurs contributions respectives varient donc de manière dynamique dans l'espace et dans le temps à mesure que celui-ci s'étend et se refroidit. Dans une approche dite collisionnelle-radiative, on considère que les phénomènes dominants qui déterminent le peuplement des niveaux d'énergie des atomes sont les suivants :

- L'émission spontanée est la désexcitation radiative de l'atome depuis un niveau d'énergie vers un niveau inférieur.
- L'excitation collisionnelle : un électron libre entrant en collision avec un atome le fait passer dans un niveau d'énergie supérieur. La désexcitation collisionnelle est le mécanisme réciproque : la collision électron-atome fait passer ce dernier dans un état d'énergie inférieure.

- L'ionisation collisionnelle est le même mécanisme, à ceci près que l'énergie transférée par l'électron par collision avec un atome est suffisante pour ioniser celui-ci.
- La recombinaison radiative : un électron libre, en se recombinant avec un ion, perd son énergie en libérant un photon.
- La recombinaison à trois corps : lors du passage de deux électrons libres au voisinage d'un ion, l'un des deux se recombine en cédant son énergie à l'autre. Contrairement aux précédents, ce processus conserve l'énergie des électrons et ne contribue donc pas au refroidissement du plasma.

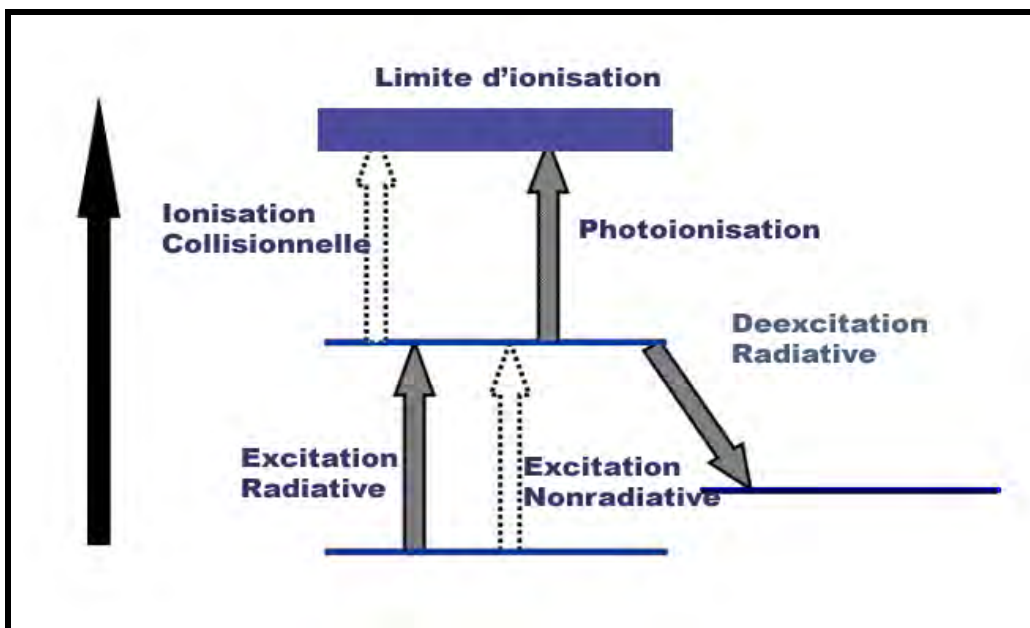


Figure 4: Représentation des différents processus d'excitation et de désexcitation [11].

VI. Les différentes méthodes de quantification de mesures faites par LIBS

Deux approches très différentes se distinguent dans ce domaine : la première regroupe les traitements des spectres dits supervisés reposant sur un étalonnage préalable à partir d'un lot d'échantillons de concentrations connues, étalonnage à partir duquel il est ensuite possible de prédire la concentration d'un échantillon inconnu. L'exemple le plus répandu est celui de la courbe d'étalonnage, qui représente le signal d'une raie d'émission en fonction de la concentration.

Et la deuxième dite calibration-free LIBS ou LIBS sans étalonnage externe, permet de calculer la composition totale d'un échantillon à partir d'un unique spectre à condition que soit vérifiée l'hypothèse de l'Équilibre Thermodynamique Local.

VI.1. Quantification par droite d'étalonnage

Pour effectuer une mesure quantitative d'un élément dans un échantillon à partir de son spectre LIBS, la solution la plus simple consiste à calibrer la réponse du système au moyen d'échantillons de la même matrice dont on connaît la concentration de l'élément recherché (étalonnage externe). Le tracé du signal en fonction de la concentration constitue la courbe d'étalonnage qui permet de calculer ensuite la concentration d'un échantillon inconnu. Cette technique très largement répandue en chimie analytique souffre de l'inconvénient d'être sensible aux effets de matrice : un élément présent à la même concentration dans deux échantillons différents émet a priori un signal d'intensité différente. La courbe d'étalonnage n'est donc valable que pour une matrice donnée ; ceci est évidemment problématique lorsque l'on s'intéresse à des échantillons de nature variée comme c'est typiquement le cas des sols. Il existe des algorithmes qui calculent la composition de l'échantillon à partir du spectre. Ces algorithmes sont calibrés à partir d'un échantillon de composition proche de celle du sol à mesurer ; c'est-à-dire composé qualitativement des mêmes éléments majeurs, et sont ensuite censés tenir compte des effets de matrice en modélisant les interactions entre les différents atomes [23].

En Résumé pour la méthode de droite d'étalonnage nous pouvons retenir les avantages telles que la justesse des mesures (2%) et la simplicité de sa mise en œuvre ; et les restrictions par rapport à cette méthode sont que l'échantillon et l'étalon doivent être dans les mêmes conditions expérimentales ce qui n'est pas toujours le cas.

Face à ce constat, une procédure a été développée à la fin des années 90 afin de calculer la composition de l'échantillon sans étalonnage externe, mais à partir d'un unique spectre LIBS. Cette technique appelée calibration-free LIBS ou CF-LIBS permet donc de s'affranchir complètement des effets de matrice.

VI.2. Calibration Free

Les méthodes utilisées pour l'analyse des spectres LIBS ont été décrites en détail par ailleurs par Ciucci et al en 1999[33] ; cependant les caractéristiques de base de cette approche de traitement de données sont établies comme suite : Supposant le plasma en équilibre thermodynamique local(LTE) dans une fenêtre temporelle du signal d'acquisition, la ligne d'intensité constitutive du spectre LIBS correspondant à la transition entre les deux niveaux E_i et E_j peuvent être exprimée comme suit par l'équation de Boltzmann :

$$I_{\lambda}^{ij} = FC_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-\frac{E_{ij}}{k_B T}} \quad (2.3)$$

Où λ , C_s , A_{ij} , g_i et F sont respectivement la longueur d'onde de la transition, le nombre de concentration des espèces atomiques émises, la probabilité de transition des lignes données, l'indice i est le niveau de dégénérescence et une constante peut être déterminée après la normalisation des concentrations des espèces. k_B est la constante de Boltzmann et $U_s(T)$ est la fonction de partition pour les espèces émises et est définie par :

$$U_s(T) = \sum_j g_j e^{-\frac{E_{ij}}{k_B T}} \quad (2.4)$$

Prenons le logarithme de l'équation (1.3) et substituons les définitions suivantes :

$$y = \ln \frac{I_{\lambda}^{ij}}{g_j A_{ij}} \quad (2.5)$$

$$m = -\frac{1}{k_B T} \quad (2.6)$$

$$x = E_i \quad (2.7)$$

$$q_s = \ln \frac{C_s F}{U_s(T)} \quad (2.8)$$

Une relation linéaire est obtenue entre les paramètres y et x .

$$y = mx + q_s \quad (2.9)$$

En accordant à l'équation (2.4), les valeurs correspondantes aux intensités des différentes lignes provenant des mêmes espèces émises seront distribuées linéairement avec la même énergie du plus haut niveau de transition correspondante ; la pente de la courbe de distribution est relatée par la température du plasma, le paramètre q_s est proportionnel au logarithme des concentrations des espèces via le facteur constant F . Le facteur F peut être déterminé en utilisant la relation de normalisation [22] [27].

$$\sum_K C_K = 1 \quad (2.10)$$

De là, la somme de la concentration relative de tous les éléments doit être égale à l'unité.

Des équations (1.8) et (1.10), on obtient :

$$F = \sum_k U_k(T) e^{q_k} \quad (2.11)$$

On suppose en général que les espèces deux fois ionisées et au-delà sont en quantité négligeable, hypothèse raisonnable lorsque l'on fait la mesure un temps suffisant après l'impact de l'impulsion laser sur l'échantillon (quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes).

$$C = C^I + C^{II} + C^{III} + C^{IV} + \dots \quad (2.12)$$

↙
↖
↖
↖
↖

Elément
Atome
Ions

Dans le cas où l'on ne peut déterminer la concentration d'une espèce que pour un seul degré d'ionisation, par exemple l'atome neutre, l'équation de Saha permet de calculer la concentration de l'ion qui suit à condition de connaître la densité d'électrons du plasma. Cette équation s'écrit comme suit :

$$\frac{C_{II}}{C_I} N_e = 2 \frac{Z_{II}(T)}{Z_I(T)} \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^3} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{E_{PI}}{kT}\right)} \quad (2.13)$$

où C_{II} concentration d'ions, C_I concentration d'atomes, N_e densité électronique E_{PI} potentiel d'ionisation.

Une des méthodes spectroscopiques largement répandue est basée sur la mesure de l'élargissement des raies par effet Stark, qui est autant plus important que la densité d'électrons est élevée ; en première approximation $N_e \propto \Delta\lambda$ pour une température donnée. L'incertitude associée à cette mesure est de l'ordre de 20 à 30 % [17]. On peut aussi procéder de manière itérative en partant d'une valeur plausible de N_e (10^{17} - 10^{18} cm⁻³) arbitrairement choisie et en calculant les densités des populations des différentes espèces. La somme des populations des ions donne une nouvelle valeur de la densité d'électrons qui permet à son tour de calculer les populations. La procédure est répétée jusqu'à ce que N_e converge [13] [27]; c'est-à-dire

$$N_e = \sum N_{ions} . \quad (2.14)$$

En somme nous retenons que la méthode de calibration free a des avantages car elle n'a pas besoin d'étalon. Elle présente certaines limites du fait de son imprécision par rapport à

la méthode précédente mais aussi de la difficulté à devoir identifier tous les éléments de l'échantillon.

VII. Traitement des Spectres LIBS

L'analyse qualitative a commencé à se développer lorsque les spectromètres large bande ont fait leur apparition; spectromètres Echelle ou spectromètres Czerny-Turner en série (cités plus haut), permettant l'acquisition de données spectrales beaucoup plus nombreuses, et a été favorisée par le recours aux outils chimiométriques. Nous donnons ici quelques exemples d'analyses qualitatives basées sur un traitement élémentaire des spectres LIBS.

L'approche la plus simple correspond au cas de l'identification binaire, lorsque l'on cherche à séparer les spectres en deux classes seulement. Il suffit alors de repérer un endroit du spectre dans lequel l'intensité varie de manière significative entre les deux classes et de définir un seuil qui permette d'affecter les échantillons à l'une ou l'autre classe. Moskal et al. [35] ont appliqué cette méthode au tri de bois traité et non traité sur la base d'une raie du chrome, les échantillons non traités ne contenant pas de chrome. Le taux d'identification correcte obtenu est compris entre 90 et 98 %. Dockery et al. [36], dans une application médico-légale, démasquent un tireur en analysant une bande adhésive appliquée sur les mains du suspect : les raies du baryum sont la signature d'un résidu de munitions sous forme particulière.

Lorsque le nombre de classes est supérieur à deux, une démarche directe consiste à construire une banque de spectres à partir d'échantillons de référence et de comparer ensuite le spectre à identifier à tous les spectres de la banque. La comparaison est faite selon un critère prédéfini qui peut prendre une variété de formes : seuil d'intensité sur une ou plusieurs raies d'émission, coefficient de corrélation croisée, distance euclidienne, nombre de raies dans une région spectrale donnée. Le spectre inconnu est alors affecté à la classe du spectre de référence auquel il est le plus semblable au sens de ce critère. Cependant cela ne suffit pas car dans le cas où le spectre inconnu n'appartient à aucune classe de la banque de spectres, il ne doit pas être affecté à celle à laquelle il ressemble le plus, mais doit être rejeté. Il faut donc que le critère permette d'affirmer que le spectre inconnu est suffisamment semblable à un spectre de la banque. Cette technique donne de bons résultats, avec des taux d'identification correcte couramment supérieurs à 90 %, mais elle suppose d'élaborer une librairie de spectres suffisamment fournie, adaptée à la complexité de l'analyse caractérisée par le nombre de

classes et l'écart entre les classes. Elle a été utilisée par exemple pour déterminer la provenance de béryls, pour trier des alliages métalliques ou pour identifier des explosifs [19].

Une autre méthode de discrimination répandue utilise le ratio de l'intensité de raies d'émission judicieusement choisies. Ainsi Anzano et al. [37] trient des échantillons de plastiques à partir du ratio entre la raie du carbone à 247 nm et celle de l'hydrogène à 656 nm. Kumar et al. [38] identifient des cellules de foie cancéreuses sur la base du ratio Cu/K, 19 fois plus élevé pour des cellules saines que pour des cellules malignes. Kim et al. [39] classent les spectres de 5 souches de bactéries en les représentant dans un plan dont l'abscisse correspond à une raie du calcium et l'ordonnée à une raie du phosphore. Les deux raies sont normalisées par rapport à un pic voisin correspondant à une émission organique. Morel et al. [40] utilisent également la méthode des ratios de raies pour identifier des souches de bactéries. López-Moreno et al. [41] mettent en œuvre une procédure basée sur l'identification des raies de C₂, H, N, O, K et Na, et sur la mesure de différents ratios entre ces raies, afin de déterminer à distance (30 m) la nature explosive ou non explosive d'échantillons très divers. Sur 21 échantillons, 19 sont correctement classés par cette méthode.

Enfin, l'analyse qualitative par LIBS peut également reposer sur une analyse quantitative préalable, comme le font Stepputat et al. [42] afin de trier des déchets plastiques d'équipements électriques et électroniques. Les auteurs mesurent à l'aide de courbes d'étalonnage la concentration de certains métaux lourds dans les échantillons Cd, Cr, Hg, Pb, Sb. Ils définissent ensuite 4 classes de concentrations croissantes à partir desquelles sont séparés les déchets, avec un taux d'identification correcte supérieur à 84 %.

VIII. Partie Expérimentale

Les échantillons de boue ont été prélevés dans les stations d'épuration de Soumbédioune et de la baie de Hann. Les sites de prélèvement sont généralement des zones accessibles à la population et aux animaux domestiques. Et il est clair qu'une mauvaise gestion ou organisation de ces stations peut conduire à des dégâts écologiques, environnementaux très sérieux.

La pollution sur sites de station d'épuration étant localisée, il est alors relativement aisé d'appliquer les normes de prélèvements ; l'échantillon est alors acheminé vers le laboratoire à l'institut où il sera séché et compacté dans une capsule en plastique.

Le séchage est important car chaque molécule humide aura besoin en moyenne, d'une énergie de 3.6 eV pour pouvoir fournir un plasma utile.

Il se forme alors, sur la surface du matériau, une vive lumière d'une courte durée avec une température instantanée avoisinant les 1000K appelée plasma.

Dans ces conditions, toutes les espèces du plasma à savoir électrons, ions, atomes et molécules sont excitées en permanence par collision et également de manière radiative ; elles se désexcitent ensuite en émettant de la lumière. Le plasma par émission optique est guidé à travers un spectromètre LIBS2500 via un faisceau de fibres optiques.

Il faut noter que ce faisceau de fibre optique, ayant une petite lentille sur sa pointe, est cependant positionné à une certaine distance (facultative) très proche du plasma.

Le spectromètre LIBS (Ocean Optics, modèle N° LIBS2500) est équipé avec un détecteur muni d'un dispositif à transfert de charges CCD (Charge Coupled Device) et est utilisé pour la détection simultanée de tous les éléments présents (2048 éléments dans la base de données du laboratoire) dans l'échantillon.

Le spectromètre a un porté 200-980 nm avec une bonne résolution. Tout ce montage expérimental est contrôlé par un logiciel multicanaux appelé OOILIBS nous permettant de visualiser les spectres LIBS.

VIII.1. Résultats et discussions

Il est important dans cette étude avant de détecter les éventuels métaux lourds présents dans notre échantillon de les définir et de les mettre en exergue dans le tableau de classification périodique des éléments.

VIII.1.1. Définition des métaux lourds

L'expression métal lourd désigne pour les chimistes des métaux de numéro atomique élevé, de densité supérieure à 5g/cm^3 et qui forment des sulfures insolubles. Le cadmium, le manganèse, le cobalt, le chrome, le cuivre, le plomb, le mercure, le nickel et le zinc sont les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans les sols.

Dans le domaine de l'environnement, on associe fréquemment aux métaux lourds l'arsenic, qui est un métalloïde lourd.

Il est important de rappeler que les métaux et métalloïdes lourds sont présents de façon naturelle dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol. La plupart des sources de métaux lourds dans les sols sont aussi liées à l'activité humaine : stockage de déchets industriels et urbains (mines et fonderies de métaux non ferreux, décharges publiques) ; pratiques agricoles (pratique de la fertilisation à l'aide de compost urbain, de déjections animales ou de boue de station d'épuration) ; pollutions dues à des retombées atmosphériques (utilisation de combustibles fossiles, essence au plomb, poussières des industries métallurgiques, incinération des ordures ménagères...).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
R	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Tableau1: éléments de traces métallique cités par plusieurs auteurs comme étant néfastes sur l'environnement et les Hommes dans le Tableau de Mendeleïev

VIII.2.Spectres LIBS

Dix tirs laser répétés à deux reprises sur la surface de l'échantillon et dont la moyenne a été calculée et enregistrée, nous ont permis d'obtenir tous les spectres LIBS.

Après identification des différents pics du spectre obtenu, nous avons pu effectuer une analyse de ses pics pour des longueurs d'onde allant de 200 jusqu'à 980 nm.

Le résultat de ces analyses figure sur le spectre ci-dessous.

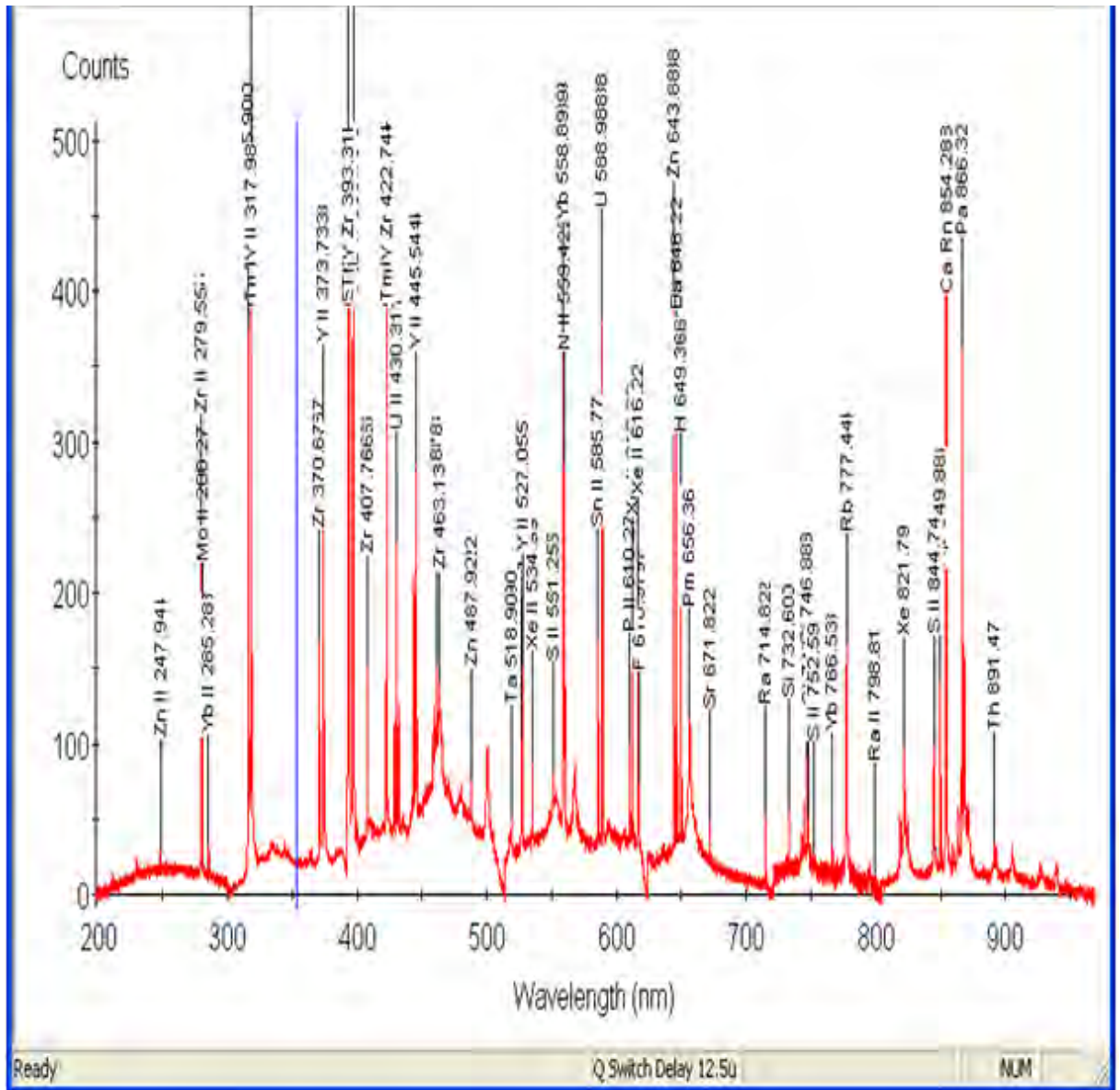


Figure 5 : Spectres LIBS obtenus à partir d'échantillon de boue de la station d'épuration de Soumbédioune.

VIII.3. Interférences observées sur les spectres LIBS

Dans les spectres LIBS il est très fréquent de rencontrer des interférences comme la self-absorption, le chevauchement des spectres (interférences des lignes spectrales, interférences des bandes) et les effets de matrice (influences physico-chimique de l'échantillon). Pour la plupart des cas, les échantillons hétérogènes présentent davantage des interférences dues aux effets de matrice. Nous pouvons citer en exemple les échantillons de sols que nous étudions dans le cas de cette étude.

La self absorption a lieu quand l'émission dans une région où le plasma est plus chaud et est absorbée par des atomes moins chauds autour du cœur de celui-ci où la température est plus élevée.

Pour éviter les problèmes de self-absorption, les lignes de résonances devraient seulement être utilisées pour la mesure des éléments de trace.

Le problème sur les interférences spectrales induisant au chevauchement des lignes est commun, car dépendant intégralement de la résolution du monochromateur utilisé.

Ainsi dans l'analyse, un grand soin doit être pris pour éviter les interférences des lignes spectrales.

En effet les lignes d'émission sont souvent superposées en bandes émises soient par des oxydes ou d'autres molécules provenant de l'environnement ou de l'échantillon.

La correction du background pour les bandes d'émission est nécessaire. L'intensité absolue de l'analyte peut être obtenue par soustraction de la hauteur du pic du plus près signal de cet analyte.

Cependant des propriétés physico chimiques peuvent affecter la composition d'un plasma, un phénomène connu sous le nom d'effet de matrice. L'effet de matrice se manifeste par le fait qu'un échantillon, après ablation, puisse être différent de l'échantillon cible.

Afin de rendre compte des déviations observées sur les concentrations obtenues en raison des effets de matrices, une modélisation de pointe du processus entier de la LIBS est justement incluse sur les propriétés du plasma et les effets thermiques. Ceci conduit à une correction des intensités des lignes spectrales détectées. Barbini et al. [43] ont montré que dans le cadre des applications au laboratoire, les effets de matrices peuvent être minimisés par utilisation interne de calibrage standard avec des références spécifiques à l'échantillon. Et cette calibration standard a une composition similaire à la matrice utilisée [8].

En résumé la formation dynamique du plasma, l'ablation de l'échantillon et les processus associés suivent un processus non linéaire et parfaitement incompris et peuvent ainsi jouer un important rôle sur l'amélioration des effets de matrice.

L'ajustement de la courbe de Lorentz pour chacun de ces spectres enregistrés, l'intensité du pic, la largeur à mi hauteur FWHM(Full Width at Half Maximum), et le centre de la longueur d'onde de chaque ligne, en plus l'émission du continuum sont déterminés. Ceci a pu se réaliser grâce au logiciel de graphisme Origin versions 6 et 7 combinées où tous les paramètres de la fonction de Lorentz sont explicités sur une fenêtre, généralement située à gauche, de la courbe obtenue.

Nous pouvons voir ici les différents paramètres de la fonction Lorentz avec une normalisation conduit à l'obtention de la largeur à mi-hauteur

$$y(x) = y_0 + \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{2}\Gamma}{(x - x_0)^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad (2.15)$$

Où x_0 est l'abscisse au centre et est le paramètre spécifique à la largeur. La fonction lorentzienne est normalisée telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(x) = 1 \quad \text{est au maximum pour } x = x_0 \quad (2.16)$$

Où :

$$y'(x) = -\frac{16(x - x_0)\Gamma}{\pi [4(x - x_0)^2 + \Gamma^2]^2} = 0 \quad (2.17)$$

Cette valeur au maximum est :

$$y(x_0) = \frac{2}{\pi\Gamma} \quad (2.18)$$

Et ceci est égal à la mi-hauteur $x = x_0 \pm \frac{1}{2}\Gamma$; et Γ est la mi-hauteur (FWHM).

Les outils de fit dans le logiciel de graphisme Origin nous permet d'obtenir les paramètres Lorentzien de la raie considérée.

Et cependant il faut souligner que l'option fit multiple nous permet de déconvolutionner des raies qui se chevauchent dans la partie basse, si leur deux maxima sont distincts.

Ces lignes sont obtenues avec une résolution suffisante pour mesurer la FWHM.

La détermination de la largeur à mi-hauteur a montré que dans les figures suivantes que cette valeur est : [6]

$$\Delta\lambda_{FWHM} = \Delta\lambda_{observé} - \Delta\lambda_{instrument} \quad (2.19)$$

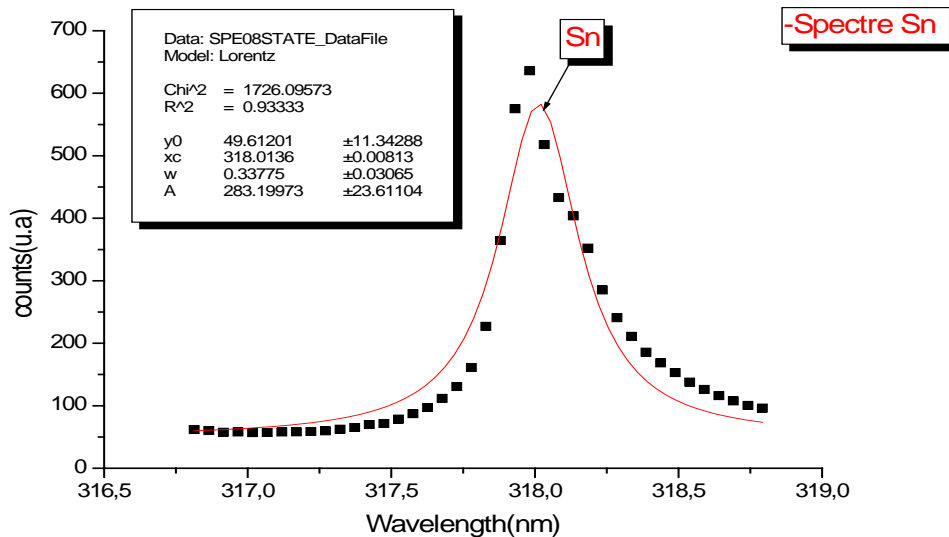


Figure 6 : Spectre d'étain Sn de profil Lorentzien entre 316.5nm à 319.0nm obtenu d'échantillon de boue de Soumbédioune avec un Q-Switch delay de 12.5µs.

Pic	surface	Centre	largeur	hauteur
1	283.20	318.01	0.33775	533.80

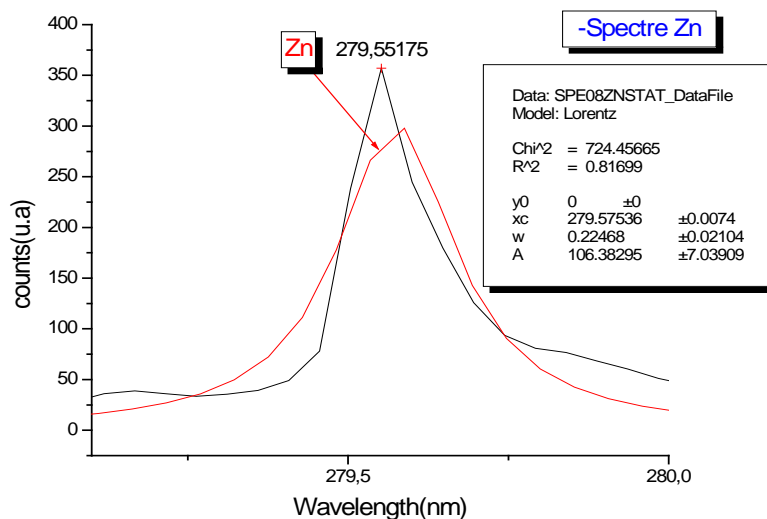


Figure 7 : Spectre de Zn de profil Lorentzien entre 279nm à 280nm obtenu d'échantillon de boue de Soumbédioune avec un Q-Switch delay de 7.5µs.

Pic	surface	Centre	largeur	hauteur
1	30.784	279.60	0.16413	119.40

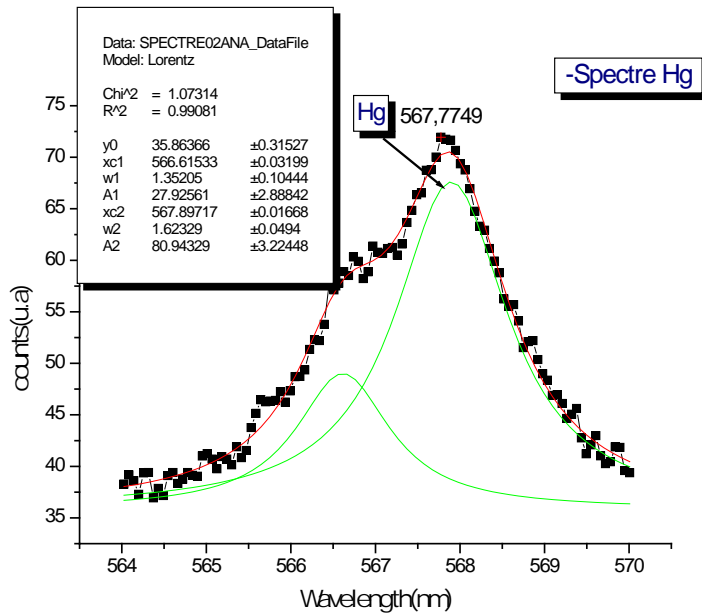


Figure 8 : Spectre de Mercure Hg de profile Lorentzien entre 563.5nm à 570nm obtenu à partir d'échantillon de boue de la Station d'épuration de la bai de Hann avec un Q-Switch delay de 33.0µs.

Pic	surface	Centre	largeur	hauteur
1	27.926	566.62	1.3520	13.149
2	80.943	567.90	1.6233	31.744

Dans ce travail nous avons caractérisé la mesure par LIBS d'échantillon de boue. Nous sommes parvenus à détecter et à analyser quelques métaux lourds sur des portés allant de 200nm jusqu'à 980nm. Seulement leur détection ne nous permet pas d'affirmer du degré de pollution du milieu car pour cela il faut des investigations plus approfondies, par exemple, sur la limite de détection et une analyse quantitative des polluants comparées aux normes standards du NIST.

Conclusion :

L'étude menée dans le cadre de ce travail avait pour objectif de voir, avec les techniques de spectroscopie lasers telles que le LIDAR et la LIBS, qu'il était possible d'étudier les polluants atmosphériques et les métaux lourds dans les sols.

Nous avons présenté le LIDAR, la technique DIAL et son intérêt pour la détection des gaz polluants et des particules d'aérosols.

Nous avons vu que l'interférence des mesures entre les polluants dépendait du choix des longueurs d'onde DIAL λ_{ON} et λ_{OFF} .

Avec la technique LIBS nous sommes parvenus à faire une étude qualitative d'échantillon de sol prélevé dans la baie de Soubédioune. Nous avons pu détecter et identifier à partir des raies d'émission du spectre LIBS quelques métaux lourds présents dans notre échantillon tels que le plomb(Pb), l'étain(Sn), zirconium(Zr), le zinc(Zn) ...

Ces résultats montrent bien l'importance de telles études vu les nombreux effets que ces polluants atmosphériques et ces métaux lourds peuvent engendrer dans l'environnement.

En perspectives, nous envisageons une étude expérimentale basée sur l'analyse quantitative pour le calcul des concentrations des polluants dans les sols sur des sites bien localisées au Sénégal afin de constituer des bases de données et de pouvoir faire des prédictions sur l'environnement dans notre pays.

Référence :

- [1] S. LE Boiteux, N. Del Fatti, I. Manek-Honninger, L. Sarger " **Spectroscopie ultra sensible des gaz ; détection des polluants** " C. R. Acad. Sci. Paris, t.2, series IV, p. 983–988, (2001)
- [2] Frejafon E., " **Spectroscopie optique et mesure par LIDAR d'aérosols atmosphériques** ", thèse de Physique, Université. C. Bernard Lyon 1 -n°40-99, 1999
- [3] Flamant P. H., S. Elouragini and J. Pelon, " **Mesure du contenu en eau nuageuse et du rayon effectif des gouttelettes par télédétection optique active (lidar)** ", C. R. Acad. Sc. Paris, 323, (Série II a), pp.563-568 ,1996.
- [4] Brassington D.J., " **SO₂ absorption cross-section measurements from 290 to 313nm** ", Applied. Optics. 20, pp.3774-3779, 1981.
- [5] " **Spectroscopie** " M. Hollas collection Dunod dépôt légal 2003 p.296–320
- [6] N. Omenetto JAAS (journal of Analytical Atomic Spectrometry) " **Role of lasers in analytical atomic spectroscopy: Where, When and Why** " vol.13, p. 385–399 (May 2003)
- [7] " **Atelier International sur la physique des Lasers et leurs applications** " A. Wagué p. 26–35 et p. 113–133 et p. 281–296 ; Mai 1991 Dakar/ Sénégal
- [8] Fang-Yu Yueh, J. P. Singh, and H. Zhang " **Laser-induced Breakdown Spectroscopy, Elemental Analysis** " dans Encyclopedia of Analytical Chemistry ; p.2066–2087,(2000)
- [9] D.A.Cremers, M. H. Ebinger, D.D.Breshears, P.J. Unkefer, S.A.Kammerdiener, m.J. Ferris, K.M.Catlett, and J.R. Brown; " **Measuring Total Soil Carbon With Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(LIBS)** " ; p.2202-2206
- [10] W.Tawfik, Y.Mohamed " **Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using Echelle spectrometer with ICCD camera** " ; p.30–38; 2 April 2007
- [11] L. J. Radziemski. **From LASER to LIBS, the path of technology development. Spectrochim. Acta Part B**, 57:1109–1113, 2002.
- [12] P. Mauchien CEA Direction de l'énergie Nucléaire Département de Physico-chimie " **La Spectroscopie d'émission Optique Sur Plasma induit par Laser** " p.20–23 ; octobre 2007
- [13] K. Y. Yamamoto, D. A. Cremers, L. E. Foster, M. P. Davies, and R. D. Harris. " **Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) Q-switched Nd: YAG laser** ". Applied.Spectroscopy. 59, pp1082–1097, 2005.
- [14] A. Joseph Ball Thesis Master of Science University of Florida " **Investigation of gaseous Hydrogen leak detection using Raman scattering and Laser- Induced Breakdown Spectroscopy** " 2005
- [15] " **Applications des Lasers – les principes optiques** " R. Farcy p.61–62; Edition Masson Novembre 1992
- [16] S. B. Mirov, R. E. Pitt, A. Dergachev, W. Lee, D. V. Martyshkin, Olga D. Mirov Jeremy J. Randolph, Lawrence J. DeLucas, Christie G. Brouillette, Tasoltan T. Basiev, Yuri V.

Orlovskii, Olimkhon K. Alimov " **A novel laser breakdown spectrometer for environmental monitoring**" vol. 3855. p. 34–41; septembre 1999

[17] N. Dupuy, C. Ruckebush, L. Duponchel, P. Beurdeley-Saudou, B. Am-ram, J. P. Huvenne, and P. Legrand." **Quantitative determination of polymer and mineral content in paper coatings by infrared spectroscopy. Improvements by non-linear treatments.**" Anal. Chim. Acta, 335:79–85, 1996.

[18] J. Kasparian, et al. AAAS (American Association for Advancement of Science) " **White light Filaments for Atmospheric Analysis**" Science 301, p. 61– 64 (2003)

[19] Ancellet G. and F. Ravetta, " **Compact Airborne Lidar for tropospheric ozone: description and field measurements**", Applied.Optic. 37, (24), pp.5509-5521, 1998.

[20] S. Pandhija, A.K. Rai " **Screening of brick-klin area soil for determination of heavy metal Pb using LIBS**" laser Spectroscopy Research Laboratory, Department of Physics, Allahabad University, India. Janvier 2008

[21] D.W.hahn; M.M. Lunden " **Detection and Analysis of aerosol Particles by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy**" juillet 2000; p.30–48

[22] R.Jeannot; B. Lemiére; S. Chiron ; F. Augustin ; D. Darmendrail " **Guide méthodologique Pour L'analyse des Sols Pollués**" Documents du BRGM N° 298, 2001

[23] D. L'Hermite, B. Sallé, J.L. Lacour ; " **Méthodologie de quantification des mesures faites par LIBS**" ; Département de Physico Chimie/CEA/DEN/SACLAY

[24] N. Leone " **Développement d'une technique sensible et polyvalente par spectroscopie de plasma induit par laser : Applications aux aérosols et aux matériaux biologiques**" DGA/Centre d'étude du Bouchet, France juin 2007

[25] Wolf J.P., H.J. Kölsch, P. Rairoux and L. Wöste, " **Remote detection of atmospheric pollutants using DIAL techniques**" in Applied Laser Spectroscopy (Plenum, New-York, 1990)

[26] Rambaldi P., " **Développement de nouvelles sources laser accordables de l'Ultra-Violet à l'Infra-Rouge pour une application LIDAR**", thèse de Physique, Univ. C. Bernard Lyon 1 -n°271-97, 1997

[27] A. Bertolini, G. Carelli , F. Francesconi , M. Francesconi, L. Marchesini . P. Marsili .F. Sorrentino . G. Cristoforetti . S. Legnaioli .V. Palleschi . L. Pardini . A. Salvetti ; " **Modi: a new mobile instrument for in situ double-pulse LIBS analysis**"; Anal Bioanal Chem 385: pp.240-247,2006

[28] Thomasson A., M. Nominé and T. Ménard, " **Stratégie d'intégration de mesures LIDAR dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air**", rapport INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) - BCRD Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement - Convention 99-106, Verneuil-en-Hallate ,2000

[29] Wolf J.P., " **UV DIAL technics for air pollution monitoring**" (chapter 4) , (Wiley & Sons, New-York, 2000

[30] B. Sallé, J.L.Lacour " **Développement de la LIBS pour l'analyse à distance des roches et des sols Martiens**" CEA Saclay, Direction de l'Energie Nucléaire Mai 2006

- [31] G.grynberg; A. Aspect; intervenant C. Cohen Tannoudji, C Fabre" **Introduction aux lasers et à l'optique Quantique**"; Octobre 1997.
- [32] B. C. Castle, K. Talabardon, B. W. Smith, and J. D. Winefordner. **"Variables influencing the precision of LIBS measurements"**. Appl. Spectrosc., 52, pp. 649, 1998.
- [33] A. Ciucci, M. Corsi, V. Palleschi, S. Rastelli, A. Salvetti, and E. Tognoni. **"New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy"**. Appl. Spectrosc., 53, pp.960–964, 1999.
- [34] O. Samek, H. H. Telle, and D. C.S. Beddows. **"Laser-induced breakdown spectroscopy: a tool for real-time, in vitro and in vivo identification of carious teeth"**. BMC Oral Health, 1, 2001.
- [35] T. M. Moskal and D. W. Hahn. **"On-line sorting of wood treated with chromate copper arsenate using laser-induced breakdown spectroscopy"**. Appl. Spectrosc., 56, pp.1337–1344, 2002.
- [36] C. R. Dockery and S. R. Goode. **"Laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of gunshot residues on the hands of a shooter"**. Appl. Opt., 42, pp.6153–6158, 2003.
- [37] J. M. Anzano, I. B. Gornushkin, B. W. Smith, and J. D. Winefordner. **" Laser-induced plasma spectroscopy for plastic identification. "**. Polym.Eng. Sci., 40, pp.2423–2429, 2000.
- [38] A. Kumar, Fang-Yu Yueh, J. P. Singh, and S.Burgess. **"Characterization of malignant tissue cells by laser-induced breakdown spectroscopy"**. Appl. Opt., 43, pp.5399–5403, 2004.
- [39] T. Kim, Z. G. Specht, P. S. Vary, and C. T. Lin. **"Spectral fingerprints of bacterial strains by laser-induced breakdown spectroscopy. "** J. Phys. Chem. B, 108, pp.5477–5482, 2004.
- [40] S. Morel, N. Leone, P. Adam, and J. Amouroux. **"Detection of bacteria by time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy. "** Appl. Opt., 42, pp.6184–6191, 2003.
- [41] C. López-Moreno, S. Palanco, J. J. Laserna, F.De- Lucia Jr, Andrzej W. Miziolek, Jeremy Rose, Roy A. Walters, and Andrew I. Whitehouse. **"Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces. "** J. Anal. At. Spectrom.21, pp.55–60, 2006.
- [42] M. Stepputat and R. Noll. **"On-line detection of heavy metals and brominated flame retardants in technical polymers with laser-induced breakdown spectrometry. "**Appl. Opt., 42, pp.6210–6220, 2003.
- [43] R. Barbini, F. Colao, R. Fantoni, A. Palucci, and F. Capitelli. **" Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of metals in soils. "** Appl. Phys. A, 69 [Suppl.] :S175–S178, 1999.
- [44] Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., 2004." **Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double pulse configuration"**. Spectrochim. Acta B-Atom.

Spectrosc. 59, 1907–1917.

[45] Sattmann, R., Sturm, V., Noll, R., 1995. **"Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switchNd:YAG laser pulses"**. J. Phys. D (Appl.-Phys.) 28, 2181–2187.

[46] St-Onge, L., Sabsabi, M., Cielo, P., 1998. **"Analysis of solids using laser-induced plasma spectroscopy in double pulse mode"**. Spectrochim. Acta B-Atom. Spectrosc. 53, 407–415.