

Proposition de sujet de Thèse

Titre : Approche analytique de la LIBS appliquée à la recherche sur les verres du patrimoine

Analytical approach to LIBS applied to heritage glasses research

Direction: Stéphane PELLERIN
Contact tel : 02 48 27 27 42
Courriel : stephane.pellerin@univ-orleans.fr

co-Encadrants: Maxime WARTEL Steve RUDZ
Contact tel : 02 48 27 27 43 02 48 27 27 39
Courriel : maxime.wartel@univ-orleans.fr steve.rudz@univ-orleans.fr

Laboratoire d'accueil: GREMI, UMR 7344 - Université d'Orléans/CNRS
(Lieu de travail principal : Site de Bourges)

Démarrage: Octobre 2019

Mots Clés: LIBS autocalibrée, Plasma transitoire, Ablation laser, Diffusion Thomson, LIF, Spectroscopie Optique d'Emission, Verre, Polymère

Résumé :

Une analyse LIBS quantitative fiable requiert généralement des étalonnages, qui ne sont pas toujours réalisables sur les matériaux considérés et dans des conditions d'environnement similaires. L'approche choisie pour lever ce problème consistera à choisir des matériaux simulant les objets étudiés - notamment ici des verres du patrimoine -, puis à mettre en place une démarche de transfert d'étalonnage afin de surmonter notamment les effets de matrice, d'environnement et de conditions d'enregistrement qui surviennent inévitablement.

Dans ce cadre, il s'agira de réaliser une étude systématique des paramètres impactant le signal LIBS obtenu sur des verres modèles. L'adjonction dans la matrice (Si+O) d'éléments choisis (métaux, ...) permettra d'observer les raies spectrales correspondantes et de corrélérer leur évolution aux conditions de mesures.

Le diagnostic du plasma, réalisé simultanément par spectroscopie d'émission et diagnostics laser (diffusion Thomson et Fluorescence induite par laser), sera corrélé à la modélisation de la luminance spectrale du plasma d'ablation laser sous hypothèse d'équilibre thermodynamique local, dans le but de pouvoir réaliser des mesures quantitatives « autocalibrées » sur un matériau à partir d'une étude préalable réalisée sur un autre matériau.

Une attention particulière sera portée à la détermination des caractéristiques spectrales (élargissement Stark, probabilité de transition) d'éléments d'intérêt pour un diagnostic précis des plasmas LIBS.

A termes, la méthode développée sera utilisée pour prédire à partir de l'enregistrement du signal LIBS, les caractéristiques physico-chimiques de verres du patrimoine.

[Cf détail de l'Etude en annexe 1]

Abstract :

A reliable quantitative LIBS analysis usually requires calibrations, which are not always possible on the materials under consideration and under similar environmental conditions. The approach chosen to overcome this problem will consist of choosing materials simulating the objects studied - in particular here heritage glasses - and then implementing a calibration transfer process in order to overcome, in particular, matrix effects, environment and recording conditions impacts that occur.

In this context, it will be necessary to carry out a systematic study of the parameters impacting the LIBS signal obtained on model glasses. The addition in the matrix (Si + O) of selected elements (metals, ...) will allow to observe the corresponding spectral lines and correlate their evolution to the measurement conditions.

Particular attention will be paid to the determination of the spectral lines characteristics (Stark broadening,

transition probability) of elements of interest for a precise diagnosis of LIBS plasmas.

The diagnosis of the plasma, made simultaneously by emission spectroscopy and laser diagnosis (Thomson scattering and laser-induced fluorescence), will be correlated to the spectral luminance of the laser ablation plasma, simulated under the hypothesis of local thermodynamic equilibrium. The goal is to be able to perform "self-calibrated" quantitative measurements on a material from a previous study on another material.

Particular attention will be paid to the determination of the spectral lines characteristics (Stark broadening, transition probability) of elements of interest for a precise diagnosis of LIBS plasmas.

In a nutshell, the developed method will be used to predict from the LIBS signal recording, the physicochemical characteristics of heritage glasses.

Historique :

Le laboratoire GREMI développe depuis plusieurs années des méthodes laser originales appliquées à des plasmas difficiles à appréhender par les techniques usuelles. Les travaux menés en collaboration avec l'Université Jagellonne de Cracovie, lui ont apporté une très bonne expertise dans l'application du diagnostic laser par Diffusion Thomson Cohérente aux milieux plasmagènes transitoires, difficilement caractérisables par les méthodes classiques de spectroscopie optique d'émission. Cette méthode d'analyse, résolue spatialement et temporellement, permet la mesure de la densité électronique et de la température du plasma indépendamment de l'état d'équilibre du plasma rendant ainsi les plasmas transitoires à hautes fluences accessibles à la caractérisation spectroscopique.

Appliquées jusque là avec succès pour l'étude des étincelles d'allumage dans les gaz, les premiers essais sur cible solide ont été réalisés dans le cadre de la thèse de M. Mamadou Sankhe, et ont permis de lever bon nombre des difficultés liées à la présence des particules solides dans le plasma. Il s'agit maintenant d'utiliser l'expérience acquise, au développement de la LIBS auto-calibrée, qui suscite un intérêt fortement croissant depuis ces dernières années, autant au sein de la communauté LIBS que chez les industriels qui commercialisent les dispositifs LIBS.

Profil recherché :

Connaissances en Physique des Plasmas, Optique et Spectroscopie Optique ; Bonnes connaissances en physique et sécurité laser ; Notions en spectroscopies laser ;

Le doctorant prendra en charge l'assemblage, l'intégration et les tests des constituants critiques du système (lasers - spectromètres - optique de focalisation et d'imagerie du plasma). Cette phase intègre notamment le montage, l'alignement et l'optimisation des sources laser dédiées LIBS intégrées dans le système. Il aura également en charge l'analyse des résultats, la validation des performances de l'ensemble du banc de laboratoire et la caractérisation de la répétabilité des observations.

A signaler :

Dans le cadre de son travail, et des essais de LIBS sur laser fs, le doctorant sera amené à faire des séjours réguliers à l'Université Jagellonne de Cracovie, dans l'équipe du Prof. Krzysztof Dzierzega.

Informations sur l'établissement :

Site WEB du laboratoire : <http://www.univ-orleans.fr/gremi/>

Le GREMI est une Unité Mixte de Recherche de l'Université d'Orléans et du CNRS. Le site principal du laboratoire est situé sur le campus orléonais, mais il dispose d'une 'antenne' sur le site de Bourges.

Les recherches, à très fort caractère expérimental, concernent les procédés plasmas et laser ainsi que leurs applications dans des domaines très variés : énergétique, matériaux, micro-électronique, nanotechnologies, métrologie, sources de rayonnement, biomédical, propulsion, transports et environnement.

Les études à vocation technologique sont privilégiées mais les aspects fondamentaux de la recherche sont très présents et généralement abordés en liaison avec les applications.

Eléments à fournir pour la candidature :

Contact par mail → Envoyer CV, lettre de motivation, programme du master suivi et thème du stage de fin d'étude. Eventuellement ajouter lettre de recommandation.

¹² D.Angles & V.Oetalie, *Cultural Heritage Applications of LIBS*, in: S.Musazzi, U.Perini (Eds.) « Laser- Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications » Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp.531-554.

Annexe 1 : Détail de l'étude :

La spectroscopie du plasma d'ablation laser (LIBS, acronyme de « Laser-Induced breakdown spectroscopy ») est une technique émergente d'analyse multi-élémentaire, caractérisée par la rapidité et la simplicité d'exécution des mesures, ainsi que la possibilité de réaliser des études *in situ* en temps réel, sous air et à distance, dans un milieu potentiellement hostile. Elle peut être appliquée à tous types de matériaux, qu'ils soient gazeux, liquides ou solides, conducteurs ou isolants, sans recourir à aucune préparation préalable de l'échantillon. Ainsi, la LIBS est une technique adaptée au contrôle de procédés de fabrication en ligne ou à l'analyse élémentaire, particulièrement lorsqu'il est nécessaire de minimiser les temps de manipulation d'échantillons.

L'analyse élémentaire est souvent le point de départ de l'étude des matériaux du patrimoine, que ce soit pour un monument historique, pour les œuvres de musée, ou pour des verres (patrimoine, vitrail...) : Elle s'avère nécessaire pour multiplier le nombre d'informations recueillies, décrire de plus en plus précisément les œuvres, comprendre les techniques mises en œuvre, et identifier les matériaux utilisés ou leurs altérations. La technique LIBS fait partie du panel des méthodes utilisables *in situ*. Micro-destructive, elle présente des avantages pour analyser la matière à cœur ou pour décrire une stratigraphie comme cela a pu être démontré récemment pour l'analyse des pigments des peintures murales et en archéométrie sur la plupart des matériaux ^[2].

Cependant, l'analyse LIBS souffre d'un manque de précision qui est dû à la variabilité des conditions d'enregistrement du signal et aux difficultés d'étalonnage des mesures :

- L'influence de la position du point d'impact de l'impulsion laser sur le signal pose la question de sa représentativité à l'ensemble de l'échantillon, puisque la LIBS est une méthode de détection où le volume examiné par l'impulsion laser est petit (surface de diamètre entre 3 μm et 1 mm, sur des profondeurs allant de quelques microns à 10-20 μm), donc tributaire des irrégularités dans la distribution surfacique des éléments qui sont de l'ordre de grandeur de la surface échantillonnée à chaque tir, ou des différences de composition en volume ;
- L'influence de l'environnement physico-chimique (dit « effet de matrice ») sur le signal d'un élément donné, essentiellement dus aux variations des propriétés thermodynamiques, physiques et optiques des matériaux en fonction de leur composition et de leur microstructure, et qui fait que, à conditions expérimentales identiques de génération de plasma sur deux cibles données, les propriétés de la matière vaporisée ne seront pas les mêmes. Il est donc nécessaire d'établir un étalonnage pour chaque matrice, rendant par conséquent très délicates les mesures quantitatives sur une matrice inconnue.
- L'atmosphère environnante (pression, nature du gaz : air, gaz neutre, CO_2) a une grande influence sur la dynamique d'expansion du panache d'ablation laser, mais elle reste encore très mal connue, notamment au niveau des phénomènes d'interdiffusion entre la vapeur de matière ablatée et le gaz périphérique ;
- L'ablation laser est supposée stœchiométrique, générant un plasma supposé homogène, optiquement mince et en équilibre thermodynamique local (ETL), tandis que le signal LIBS est généralement intégré spatialement et temporellement, ce qui pose la question de la réalité et de la validité des mesures spectroscopiques réalisées.
- Enfin, le manque de données atomiques et moléculaires (élargissements normalisés, probabilité de transition) pour le diagnostic de la plume plasma, est un des principaux freins au développement des analyses LIBS autocalibrées ;

Une analyse quantitative fiable requiert donc généralement des étalonnages, qu'il n'est pas toujours possible de réaliser sur lesdits matériaux et dans des conditions d'environnement similaires. L'approche choisie pour lever ce problème, consistera à choisir des matériaux simulant les objets étudiés - notamment ici des verres du patrimoine - , puis à mettre en place une démarche de transfert d'étalonnage afin de surmonter notamment les effets de matrice, d'environnement et de conditions d'enregistrement qui surviennent inmanquablement, et ainsi de pouvoir réaliser des mesures quantitatives « autocalibrée » sur un matériau à partir d'une étude préalable réalisée sur un autre matériau.

Dans ce cadre, le sujet proposé consistera en une étude systématique des paramètres impactant le signal LIBS obtenu sur des verres modèles dont la matrice de base (Si + O), donne un spectre simple et facilement identifiable. L'adjonction dans cette matrice d'éléments choisis (métaux, ...) permettra d'observer les raies spectrales correspondantes et de corrélérer leur évolution aux conditions de mesures.

En particulier, les effets de matrice en LIBS se traduisent par des variations importantes des caractéristiques du

plasma d'ablation. L'objectif sera donc dans un premier temps, de mettre en place une méthode fiable de caractérisation du plasma au cours du temps pour les différentes matrices et les différents environnements qui nous intéressent.

Couplée à des analyses par cinématographie rapide et spectroscopie optique d'émission, la Diffusion Thomson (méthode fournissant directement les températures et densités locales dans le milieu, hors toute hypothèse d'équilibre) sera ainsi appliquée à l'étude de la phase de formation du plasma afin de relier l'évolution du plasma aux caractéristiques de la source laser. Cette étude paramétrique permettra d'accéder à un meilleur contrôle des caractéristiques du plasma via un meilleur contrôle des paramètres clefs de la source laser (fluence, forme du faisceau, dispositif de focalisation, zone sondée sur l'échantillon...). La dynamique spatio-temporelle de plasmas transitoires générés par ablation laser de la cible solide dans différentes atmosphères (air, argon, CO₂...) et sous différentes pressions, sera également étudiée afin de mieux comprendre les mécanismes à l'origine de la formation et de l'expansion du plasma.

Il s'agira ensuite de corrélérer le signal LIBS enregistré, aux caractéristiques de l'échantillon. Ainsi, les mesures de température et densités électroniques dans le milieu déterminées par diffusion laser et par fluorescence induite par laser (LIF) sur des éléments introduits dans la matrice, seront comparées aux méthodes spectroscopiques classiques (diagrammes de Boltzmann simples et multi-élémentaires, élargissement Stark, équations de Saha et de Boltzmann) et à la modélisation de la luminance spectrale du plasma d'ablation laser sous hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Ces méthodes seront comparées entre elles afin d'en évaluer leur fiabilité, leur cohérence et leurs limites (notamment quant à la validité de l'ETL et des mesures intégrées réalisées), en cherchant à mettre au point une normalisation du signal LIBS qui permettra d'annuler les écarts d'étalonnage.

Profitant des données spectrales acquises et du diagnostic précis du plasma par Diffusion Thomson, cette partie du travail sera l'occasion de déterminer précisément les données spectroscopiques d'éléments d'intérêt majeur pour la LIBS, qui seront introduits dans la matrice vitreuse.

A termes, les résultats obtenus seront utilisés pour relier les caractéristiques du plasma aux propriétés physico-chimiques des verres-modèles, afin de pouvoir prédire à partir de l'enregistrement du signal LIBS, ces caractéristiques pour des verres du patrimoine.