



**HAL**  
open science

# Analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques in situ et étude de l'ionisation en phase solide avec effets de résonance par microsonde laser lambda

Francis Verdun

► **To cite this version:**

Francis Verdun. Analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques in situ et étude de l'ionisation en phase solide avec effets de résonance par microsonde laser lambda. Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 1985. Français. NNT : 1985METZ007S . tel-01775683

**HAL Id: tel-01775683**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775683>**

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

# THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITE DE METZ

pour obtenir le titre de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE de METZ

Mention Chimie Moléculaire.

Par

FRANCIS VERDUN

Maître ès Sciences

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19850145
Cote	S/M <sub>3</sub> 85/7
Loc	Magasin

ANALYSES DES HYDROCARBURES AROMATIQUES  
POLYCYCLIQUES IN SITU ET ETUDE DE L'IONISATION  
EN PHASE SOLIDE AVEC EFFETS DE RESONANCE  
PAR MICROSONDE LASER LAMMA.

Soutenu le 31 Octobre 1985



JURY :

Président : Mr J. JOUSSOT DUBIEN, Professeur à l'Université de BORDEAUX

Assesseurs : Mme R. MARX, Professeur à l'Université de PARIS-SUD

Mr M. BOURBON, Professeur à l'Université P. Sabatier de TOULOUSE

Mr J.F. MULLER, Professeur à l'Université de METZ

Mr F. KLEIN, Directeur adjoint au L.E.C.E.S. de MAIZIERES les METZ

Mr S.D. KRAMER, Chargé de recherche au Oak Ridge National Laboratory - OAK RIDGE - TENNESSEE - U.S.A.

Mr J. LAHAYE, Directeur de recherche au C.N.R.S. MULHOUSE

" J'exècre les gens qui ne croient en rien...

Ceux qui ne rient que d'un oeil.

Ceux qui devinent toujours la fin des histoires (du moins en sont-ils persuadés.)

Ceux qui ont tant vécu qu'ils analysent merveilleusement le caractère de leurs amis à la lueur de leur expérience, qu'ils prévoient à coup sûr le geste d'un tel, dans telle circonstance.

Pour ma part, j'aime mieux donner large prise aux pièges qu'on me tendra, que de me parer de ce sourire amer qui épargne la peine de prononcer un jugement personnel.

J'aime mieux également me croire à chaque instant mort de rire ou de chagrin que de me cuirasser et de tendre ainsi à l'émotivité d'un fourneau de cuisine.

Me battre et vivre, au lieu de me dérober dans la crainte de l'imprévu, cela est bon.

La franchise est la moins niaise des contenance.

Jehan ALAIN

Organiste et compositeur: 1911-1940

" Si quelqu'un souffre, sa douleur lui appartient en propre, nul ne peut l'en décharger si légèrement que ce soit.

Si quelqu'un souffre, autrui ne souffre pas pour autant,

même si son amour est grand, et c'est cela qui fait la solitude de la vie

Dino BUZZATI

"Le désert des Tartares"

A mes proches ...

## R E M E R C I E M E N T S

Que Monsieur Jean François MULLER, Professeur à l'Université de Metz et directeur du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Chimie Laser, trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'accueil qu'il m'a fait au sein de son laboratoire, pour l'intérêt qu'il a su porter tout au long de la progression de mes résultats, et pour son aide constante. Je lui suis fort reconnaissant de m'avoir, de par son esprit d'entreprise et son dynamisme, donné goût à la recherche, en particulier dans le domaine de la spectrométrie de masse.

Je remercie M. J. JOUSSOT DUBIEN, Professeur à l'Université de Bordeaux, de m'avoir fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury de thèse.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance aux membres du jury : Mme R. MARX (Professeur à l'Université Paris Sud), M. M. BOURBON (Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse), M. F. KLEIN (Directeur Adjoint au L.E.C.E.S.), M. S.D. KRAMER (Chargé de recherche à Oak Ridge - Laboratory Tennessee USA), M. J. LAHAYE (Directeur de recherche au C.N.R.S.), d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse et de juger ce travail.

Je remercie le L.E.C.E.S. (Laboratoire d'Etude et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique) pour m'avoir financé tout au long de ces trois ans de travail.

Je remercie MM J. ANTOINE (Directeur du LECES), F. KLEIN (Adjoint à la direction du LECES), L. SOWA (Ingénieur au LECES) et P. PETIT (Technicien Supérieur au LECES) pour la confiance qu'ils ont su m'accorder, et pour leurs discussions toujours fructueuses.

Je tiens à exprimer ma très grande reconnaissance à M. G.KRIER (Ingénieur CNAM) qui a mis systématiquement à ma disposition toute sa compétence technique, sa gentillesse, et sa bonne humeur.

Mes remerciements vont aussi à toute l'équipe du laboratoire pour l'esprit d'entraide et de camaraderie dont elle a toujours fait preuve à mon égard.

Il m'est agréable de remercier Mlle M. JAEGER pour la dactylographie souvent difficile du manuscrit. Sa patience n'est plus à démontrer !

Enfin, que toutes les personnes que j'aurai pu oublier soient ici remerciées.

Je terminerai en remerciant mes parents et amis, en particulier : Annette METHO, Frédérik DE LANGE et Carlo GIANCASPRO pour l'aide morale qu'ils ont su m'apporter dans les moments difficiles.

oooOooo

## AVANT PROPOS

L'essor rapide des différentes industries depuis ces quelques dernières dizaines d'années nécessite une évaluation sans cesse plus précise des répercussions que peuvent avoir, en particulier, les différents rejets issus de la combustion de divers produits sur la planète.

Heureusement, parallèlement à l'essor industriel, les techniques d'échantillonnage et de dosage physico-chimique destinées, en particulier, au contrôle des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (dont certains sont connus pour leur caractère carcinogène) se sont développées.

Depuis quelques années, il semble, au vu de la littérature, que le support d'adsorption des composés organiques rejetés dans l'atmosphère soit aussi très important : problèmes de synergie "HAP-site d'adsorption".

De ce fait, un certain nombre de laboratoires, dont le nôtre, étudient des méthodes d'analyse physico-chimiques permettant de caractériser totalement les polluants aérosols : caractérisation à la fois organique et minérale.

Dans ce contexte, nous avons tenté de mettre au point un protocole d'analyse physico-chimique utilisant la microsonde laser LAMMA 500 (Leybold Heraeus).

Afin de prouver sa faisabilité, nous présentons au cours de ce mémoire quelques exemples d'application concrets.

Parallèlement à ce travail, et dans un des principaux axes de recherche du laboratoire de spectrométrie de masse et de chimie laser, nous avons étudié quelques aspects de l'ionisation laser en phase solide des matériaux et observé des effets de résonance lors de l'étude de certains métaux.

Les résultats obtenus sont reportés dans la seconde partie de ce mémoire.

## P A R T I E I

CHAPITRE I : METHODES DE DOSAGE CLASSIQUE DES HAPA - INTRODUCTIONB - ECHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DES PARTICULES

1. Corrélation tailles des particules échantillonnées et concentrations
2. Effets saisonniers et effets des modes d'échantillonnage sur les concentrations en HAP
3. Modes d'extraction des HAP avant leurs dosages

C - PRINCIPALES METHODES D'ANALYSE DES EXTRAITS CONTENANT DES HAP

1. Chromatographie sur couche mince (TLC)
2. Techniques de dosage utilisant la chromatographie en phase gazeuse
  - a) Détecteur à ionisation de flamme
  - b) Détection par spectrométrie de masse
3. Techniques de dosage utilisant la chromatographie en phase liquide (HPLC)
  - a) Détection par fluorescence directe
  - b) Mise à profit de l'effet Shpol'skii

c) Durée de fluorescence

d) Méthodes mathématiques de déconvolution

D - CONCLUSION

CHAPITRE II : METHODES D'ANALYSE IN SITU

A - DESCRIPTION DES DIFFERENTES METHODES TESTEES JUSQU'A PRESENT

1. Méthodes spectroscopiques

a) La spectroscopie infrarouge

b) La spectrométrie photoacoustique

c) La spectrométrie Raman

2. Méthodes d'analyses in situ utilisant la spectrométrie de masse

a) Spectrométrie de masse à "décharge d'étincelle" (Spark source mass spectrometry)

b) Spectrométrie de masse FAB (Fast Atom Bombardment)

c) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

d) Spectrométrie de masse à ionisation laser (LAMMA)

## B - ANALYSE DES HAP IN SITU PAR LAMMA

### 1. Description instrumentale

- a) Généralités
- b) Couplage d'un laser accordable en longueur d'onde

### 2. Etude sur modèles de la désorption laser des HAP

- a) Description des spectres
  - Ionisation à "forte" irradiance
  - Ionisation à "faible" irradiance

### 3. Préparation des échantillons de références

### 4. Résultats

- a) Etude de la désorption laser des HAP adsorbés sur support carboné
- b) " " " " " " " gel de silice
- c) \_\_\_\_\_ support d'amiante
- d) \_\_\_\_\_ support d'alumine
- e) \_\_\_\_\_ support d'hématite

### 5. Analyse d'échantillons réels

- a) Etude d'une masse de bouchage
- b) Etude de particules d'environnements de cokerie.

## C - CONCLUSION

C H A P I T R E I

## METHODES DE DOSAGE CLASSIQUE DES HAP

A - INTRODUCTION /1/2/3/

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont formés dans la plupart des processus de combustion, et de pyrolyse incomplète de substances organiques fossiles.

Ils sont généralement adsorbés sur des particules de tailles diverses, en suspension dans l'atmosphère. D'après certains auteurs / 4 / 5 /, ils pourraient être d'ailleurs intimement liés à la genèse des particules par des mécanismes de nucléation.

Certains HAP présentent des propriétés cancérigènes\* c'est pourquoi depuis quelques années, leur présence dans les endroits où la population travaille et vit, est de plus en plus contrôlée.

A ce propos, un grand nombre de méthodes analytiques ont été, ou sont utilisées ; mais les résultats obtenus dépendent généralement des protocoles employés. De fait, à l'heure actuelle, un grand nombre d'organismes étudient le moyen d'harmoniser leurs méthodes d'échantillonnage, de mesure et d'analyse.

Au cours de ce chapitre, nous tenterons de décrire les principales techniques usitées pour le contrôle des taux d'HAP atmosphériques /6/24/

B - ECHANTILLONNAGE ET TRAITEMENT DES PARTICULES /6/24/1. Corrélation tailles des particules échantillonnées et concentrations

La littérature, à ce sujet, présente des résultats contradictoires.

\* Cf Annexe I

Ainsi, il a été souvent mentionné que plus les particules étaient petites plus elles adsorbaient de produits; ceci en relation bien entendu avec leurs surfaces spécifiques.

Apparemment cette thèse est de plus en plus sujette à caution puisqu'il semble que l'on ne puisse pas prévoir un domaine granulométrique représentatifs de la toxicité des aérosols par les HAP.

Néanmoins, les organismes de contrôle de l'environnement s'attachent plus particulièrement à étudier les particules très fines ( $< 5 \mu\text{m}$ ) puisque celles-ci sont les plus dangereuses pour l'homme, comme on le voit ci-après.

° Relation entre la toxicité potentielle des particules sur l'homme et leurs tailles

- Les particules dont la taille est supérieure à  $15 \mu\text{m}$  sont naturellement éjectées du système respiratoire.
- Les particules dont la taille est comprise entre 3 et  $5 \mu\text{m}$  peuvent se déposer au niveau du rhinopharynx (système respiratoire supérieur).
- Les particules plus fines, quant à elles, peuvent se fixer sur les bronchioles de deux manières différentes :
  - ° par impaction, pour les particules dont la taille est comprise entre 1 et  $3 \mu\text{m}$
  - ° par sédimentation, pour des particules plus fines

2. Effets saisonniers et effets des modes d'échantillonnage sur les concentrations en HAP

Les concentrations en HAP dans l'atmosphère sont généralement plus élevées en hiver qu'en été ; ainsi des différences de 15 % ont pu être relevées.

L'activité anthropique peut être à l'origine de ce phénomène puisque en hiver il y a, en particulier, augmentation de la consommation des combustibles fossiles, pour le chauffage domestique.

Néanmoins, il semble que la température d'échantillonnage des HAP soit, elle aussi, un paramètre conditionnant des taux d'HAP mesurés. En effet, lors des échantillonnages classiques, seules les particules solides sont collectées.

Cependant, il existe toujours pour un HAP donné un équilibre entre sa concentration en phase gazeuse et sa concentration en phase adsorbée. Bien évidemment, la constante de cet équilibre est fonction de la température.

De ce fait, parmi les prises d'essai effectuées en été, il est vraisemblable qu'une grande proportion d'HAP soit en phase gazeuse et ne puisse être dosée par les techniques généralement utilisées.

On notera également que ce paramètre "tension de vapeur" peut influencer sur les résultats suivant le type d'échantillonneur utilisé. La collection des particules se fait généralement à l'aide de deux types d'échantillonneurs:

L'un aspire l'atmosphère à contrôler avec un débit de quelques  $m^3$  par minute, alors que l'autre aspire avec un débit de quelques  $m^3$  par heure.

Le premier type d'échantillonneur (High volume sampler) induit une perte non négligeable de produits par sublimation, puisque l'effet de l'aspiration se répercute sur le déplacement vers la droite de l'équilibre HAP adsorbés  $\rightleftharpoons$  HAP vapeur. L'emploi de cartouche de mousse de polyuréthane (piégeant le HAP en phase à vapeur) à la sortie de cet échantillonneur est d'ailleurs souvent préconisé pour contrôler le taux d'HAP sublimé.

Néanmoins, étant donné le débit d'aspiration, ce type d'appareil permet des prises d'échantillon de relativement courtes durées. En général, une à deux heures suffisent pour obtenir une quantité notable de poussière nécessaire aux dosages et analyses.

La sublimation des HAP est bien entendue inférieure lors de l'utilisation des échantillonneurs à faible volume d'aspiration (Low volume sampler). Néanmoins, la durée d'échantillonnage nécessaire à l'obtention d'un poids de poussière suffisant est telle que des problèmes de décomposition des produits échantillonnés ne peuvent plus être négligés.

Ces problèmes de décomposition s'avèrent eux aussi très complexes, puisqu'un grand nombre de paramètres intervient dans les processus. On mentionnera ici les principaux paramètres connus pour être à l'origine de ces processus de décomposition et donc de pertes d'HAP lors de leur échantillonnage.

- la température régnant dans l'échantillonneur
- les différents taux atmosphériques des composés ci-dessous :
  - ° ozone
  - ° anhydride sulfureux
  - ° oxyde d'azote (pour le contrôle de l'émission des moteurs diesel, la dilution des gaz d'échappement avant la prise d'essai est à ce propos souvent conseillée)
- le taux d'oxygène adsorbé sur les particules
- le flux de photons incident au niveau du filtre
- la composition du filtre utilisé...

A l'heure actuelle, l'utilisation d'échantillonneurs à grand volume d'aspiration est préconisée si la température et la luminosité incidente sont contrôlées au niveau de l'échantillonneur et si la durée de la prise d'essai n'excède pas deux heures. Ce type d'échantillonneur est de toute façon requis pour le contrôle de l'émission d'une source particulière d'HAP (usine de traitement de l'aluminium, cokerie,...) au niveau de l'environnement puisque les prises d'échantillons ne peuvent se faire que lorsque les vents ont une direction particulière.

(Paramètre bien évidemment difficile à contrôler si la prise d'échantillons doit durer 24 ou 48 heures.

### 3. Modes d'extraction des HAP avant leurs dosages /25/27/

Une fois les particules échantillonnées, le dosage des HAP doit être effectué le plus rapidement possible. Le dosage quantitatif des HAP requiert à l'heure actuelle, une étape d'extraction permettant la mise en solution de ces derniers. Pour ce faire, trois méthodes sont généralement utilisées.

#### \* Les ultrasons /18/26/

L'extraction par cette méthode présente l'avantage d'être rapide et de s'effectuer à température ambiante. Son utilisation permet d'éviter une décomposition des HAP trop importante.

Néanmoins, de nombreuses études ont montré que les rendements de désorption des HAP de leur support (particules), sont souvent très faibles. Ainsi, même l'utilisation de toluène ou de benzène comme solvant d'extraction ne permet pas de désorber correctement les HAP des particules. Cependant, il semble que cette remarque ne soit valable que pour certains types de supports particuliers. Cette méthode d'extraction peut

donc s'avérer adaptée au contrôle de certaines atmosphères (suivant le type de particules échantillonnées). De ce fait un certain nombre de laboratoires l'utilisent couramment.

\* Le soxhlet /5/28/30/31/

L'utilisation de cet appareil permet souvent l'obtention des meilleurs rendements d'extraction des HAP. Cependant, il est conseillé d'effectuer cette opération à l'obscurité afin d'éviter la dégradation photochimique (photo-oxydation en particulier) des produits extraits. Deux protocoles sont généralement utilisés.

- l'extraction au toluène pendant une heure (à faible vitesse de cycle)
- l'extraction avec le mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{H}_{12}$  (60/40 V : V) pendant trois heures

\* La sublimation /32/

Quoique très peu utilisée, puisque beaucoup plus complexe à mettre en oeuvre dans des laboratoires de contrôles routiniers, cette méthode présente l'avantage de nécessiter une très faible quantité de particules. Néanmoins, les rendements d'extractions sont généralement faibles et aléatoires.

Après avoir désorbé les produits organiques des particules, il est souvent nécessaire d'enrichir les extraits en HAP afin d'éviter certaines interférences lors des dosages (problèmes de co-élution). Dans ce cas, la chromatographie en phase liquide sur gel de silice, avec le cyclohexane comme solvant est souvent prescrite. /18/28/33/

**C - PRINCIPALES METHODES D'ANALYSE DES EXTRAITS CONTENANT DES HAP** /1/2/

L'utilisation de méthodes globales (analyse directe de l'extrait) est très difficile dans l'état actuel des choses et ce, malgré des résolutions instrumentales de plus en plus élevées.

Il est quasi impossible par ce type de méthodes de caractériser les différents isomères d'un même composé, ce qui est un inconvénient majeur puisque des différences de toxicité notables peuvent exister entre différents isomères:

(Ex Benzo(a)pyrène et Benzo(e)pyrène), De ce fait, l'analyse des extraits organiques se fait généralement après une étape de séparation par chromatographie.

### 1. Chromatographie sur couche mince (TLC)

Cette technique de séparation a été une des premières utilisées pour la séparation des différents HAP au sein d'un mélange. On exploite par cette méthode les différences de vitesse d'élution des HAP en solution, (dans des solvants bien particuliers, sur des plaques recouvertes d'une couche de gel de silice).

En comparaison des performances des autres techniques chromatographiques disponibles à l'heure actuelle (Cf ci-dessous), cette technique est quelque peu obsolète.

### 2. Techniques de dosage utilisant la chromatographie en phase gazeuse

Depuis l'apparition sur le marché de colonnes capillaires et de supports greffés très sélectifs / 34/, cette technique est de plus en plus utilisée.

En outre les seuils de détection usuels avoisinent le picogramme voire le femtogramme de produit.

Un avantage considérable de cette technique réside dans l'utilisation de détecteurs très performants,

#### a) Détecteur à ionisation de flamme - F.I.D.

Ce détecteur est le plus couramment utilisé dans les laboratoires de contrôle de l'environnement; ainsi chaque composé, une fois élué, est détecté après passage au travers d'une flamme.

Le seul critère de sélectivité ici est uniquement la différence relative des temps de rétention (liés aux interactions composés-colonne) des produits élués; il s'en suit bien évidemment des problèmes d'interférences et ce, malgré la prise en compte très précise (au centième de minute près) des différents temps de rétention.

Il est en outre nécessaire de réajuster la table des temps de rétention dès lors qu'un des paramètres de pression, de température... est modifié.

Ce détecteur est de plus en plus abandonné au profit des spectromètres de masse.

### b) Détection par spectrométrie de masse

De par la variété potentielle des techniques d'ionisation (CID, MS/MS, EI-NICI...) il semble tout à fait possible de trouver une technique permettant la séparation des composés éluants à des temps égaux.

Nous ne donnerons ici que quelques exemples classiques présentés dernièrement dans la littérature.

#### \* Impact électronique

Généralement l'ionisation du gaz à la sortie de la colonne se fait par impact électronique. Les spectres obtenus sont ensuite comparés à une bibliothèque de spectres de référence.

De par l'évolution des résolutions spectrales (en particulier couplages GC/MS) /80/, cette technique permet de s'affranchir d'un certain nombre d'interférences dues à des problèmes de coélution; cependant l'utilisation de ce mode d'ionisation est la plupart du temps non sélective vis à vis des différents isomères d'un mélange.

On a recours alors à d'autres techniques d'ionisation beaucoup plus sélectives, telles l'ionisation chimique ou l'ionisation multiphotonique.

#### \* Ionisation chimique

L'utilisation de vecteurs d'ionisation quasi illimités ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ..) lui confère une potentialité importante. Il est possible, par exemple, en utilisant les différences d'affinité électronique de certains isomères, de les ioniser sélectivement.

On peut, en outre, vérifier si le composé ionisé correspond bien à la classe de produits étudiés. Ceci est d'ailleurs très important puisque l'étape d'enrichissement des extraits en HAP avant leur dosage (étape qui bien évidemment induit une perte non négligeable de produit) devient superflue. On trouvera des exemples d'application de cette technique dans les publications citées en référence. / 35/36/42/

\* Ionisation multiphotonique /38-41,43-47/

Dans ce cas, c'est un laser accordable en longueur d'onde qui ionise le flux de gaz élué.

On exploite alors les propriétés de l'absorption multiphotonique (REMPI) régie par les lois décrites au cours de la deuxième partie de ce mémoire.

Bien évidemment, à la sortie des colonnes, le gaz élué n'est pas à une température permettant une sélectivité absolue (nombre de niveaux rovibroniques peuplés trop important)

Pour pallier cet inconvénient, on couple généralement un jet supersonique à la sortie de la colonne chromatographique, juste avant l'étape de photoionisation.

Dans ce cas, le refroidissement induit par la détente à la sortie du jet permet l'obtention d'une ionisation très sélective. /48/50/

D'autres détecteurs peuvent être employés; on notera par exemple l'utilisation de la fluorescence à basse température des composés élués et piégés, par condensation avant leur caractérisation. /51/

Mais ces méthodes relèvent d'une technicité telle, qu'elles ne peuvent être employées à l'heure actuelle pour un contrôle routinier.

### 3. Techniques de dosage utilisant la chromatographie en phase liquide (HPLC)

Cette méthode de séparation des HAP est plus souvent utilisée lorsque l'on s'attache à identifier des composés de hauts poids moléculaires, difficilement séparables par chromatographie en phase gazeuse.

Généralement on couple au chromatographe un fluorimètre pour mettre en évidence les produits séparés.

De ce fait, la sensibilité de détection est directement liée aux rendements quantiques de fluorescence des molécules concernées.

#### a) Détection par fluorescence directe

Les produits élués sont excités par un faisceau d'ultra-violet

(on utilise souvent les trois raies discrètes émises par une lampe à vapeur de mercure , basse pression).

La détection fluorimétrique à longueur d'onde d'émission et d'excitation variables est réalisée par un spectrofluorimètre généralement à double faisceau.

L'excitation des molécules ( $S_0 \rightarrow S_n$ ) se fait à une des longueurs d'onde disponibles donnant lieu à une forte absorption. La longueur d'onde d'émission choisie (fluorescence  $S_1 \rightarrow S_0$ ) est sélectionnée de telle façon que la sensibilité de détection soit la meilleure possible. /18/

Néanmoins, de par la population des états rovibroniques dans les conditions analytiques classiques, ce type de caractérisation donne lieu à des problèmes d'interférences. Ainsi, comme dans le cas de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la FID, la sélectivité de ce détecteur s'avère souvent insuffisante.

De ce fait, on exploite généralement des phénomènes liés à l'effet de fluorescence pour pallier ces limitations.

#### b) Mise à profit de l'effet Shpol'ski /52-56/

Les produits à étudier sont piégés dans des matrices cristallines (ou polycristallines) d'alcane obtenues par refroidissement à quelques kelvins.

L'orientation particulière des molécules fluorescentes dans la matrice permet alors l'obtention de spectres dont les structures rovibroniques sont parfaitement séparées, (résolution spectrale à basse température). L'identification des composés (et la différenciation des isomères) est alors tout à fait possible, par comparaison des spectres obtenus avec des spectres de référence; "empreinte digitale" des molécules.

#### c) Durée de fluorescence /57/.

Afin de caractériser certaines molécules, on peut utiliser leurs durées de fluorescence:

Ainsi l'excitation des molécules étudiées se fait par des lasers accordables en longueur d'onde (réglés de façon à obtenir le maximum de fluorescence possible) ayant des durées d'impulsion de l'ordre de la nanoseconde. L'enregistrement de l'évolution de la fluorescence dans le temps est ensuite comparé à des spectres obtenus lors de l'analyse de solutions standards.

d) Méthodes mathématiques de déconvolution /58-59/

Une fois le produit élué, un spectre\* de fluorescence à longueur d'onde d'excitation et d'émission variables est dans un premier temps effectué. Ce dernier est ensuite traité mathématiquement suivant bien entendu des algorithmes de déconvolution fort complexes afin de retrouver dans le spectre enregistré la superposition des spectres de références stockés en mémoire.

On mentionnera l'utilisation potentielle de l'effet de fluorescence "synchronisée" pour l'analyse de solutions complexes d'HAP. /81/

Bien évidemment, cette liste n'est pas exhaustive mais donne une idée des différentes solutions utilisées pour s'affranchir de certains problèmes d'interférences, néfastes à la caractérisation complète d'un échantillon donné.

D - CONCLUSION

Toutes les techniques de dosage des HAP, nécessaires au contrôle de l'environnement, décrites jusqu'à présent, font appel à une étape préalable d'extraction de la matière organique des particules échantillonnées.

Il s'en suit, bien évidemment, un certain nombre de pertes dues en particulier à certains faibles rendements d'extraction, aux décompositions lors de l'extraction, aux pertes durant les éventuels enrichissements des solutions lors des passages sur différentes colonnes...

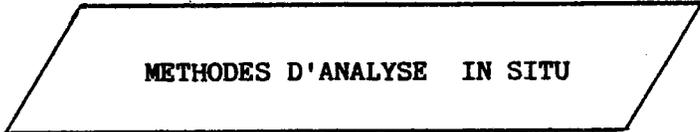
Actuellement, la carcinogénéicité des HAP, de par les travaux d'un certain nombre d'équipes, semble intimement liée à la nature de leur support. /60-62/

\* Spectre en trois dimensions:  $\lambda_{exc.}$  ;  $\lambda_{ém.}$  ; Intensité )

Ainsi, un phénomène de synergie "HAP - site d'adsorption" est de plus en plus soupçonné.

Les méthodes présentées ci-dessus ne permettent pas d'appréhender ce type de problème, c'est pourquoi, un grand nombre d'équipes s'intéressent de plus en plus à l'étude des composés organiques, et en particulier des HAP, directement sur support.

Les méthodes utilisées alors ont pour terme générique : méthodes d'analyse in situ.

CHAPITRE II

METHODES D'ANALYSE IN SITU

A - DESCRIPTION DES DIFFERENTES METHODES TESTEES JUSQU'A PRESENT

Les études menées jusqu'à présent, concernant l'analyse de produits adsorbés sans étape préalable de traitement des échantillons font appel à deux types de méthodologie :

- La première méthodologie exploite les potentialités du génie génétique. Elle requiert l'utilisation de souches bactériennes spécialement préparées pour étudier les mutations induites lors de leurs interactions avec des particules à tester (test de mutagénéité). Bien évidemment, la présentation de ce type d'étude sort du cadre de ce travail ; néanmoins on trouvera en référence / 5 / une bibliographie importante concernant ce sujet.
- Le second type de méthodologie fait appel, quant à lui, aux techniques plus ou moins sophistiquées d'analyses physicochimiques. /63/

Au cours de ce chapitre, nous nous attacherons à décrire les principales méthodes répertoriées dans la littérature en vue de caractériser in situ les produits adsorbés et leur site d'adsorption.

Nous terminerons la première partie de ce mémoire en présentant les résultats obtenus par microsonde à impact laser LAMMA (LAsEr Microprobe Mass Analyser)

1. Méthodes spectroscopiquesa) La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge est couramment utilisée pour la ca-

ractérisation de matériaux adsorbés sur la surface de solides /63 - 65/ et permet généralement l'étude des interactions "produits adsorbés-supports".

De ce fait, elle a été utilisée pour analyser\* un lot de poussières standard issues d'un prélèvement effectué en zone urbaine.

Malheureusement, de par les valeurs élevées des seuils de détection de cette technique, aucun résultat exploitable n'a été obtenu. En effet, l'obtention d'un signal montrant clairement la présence d'HAP adsorbés sur ces particules a nécessité un enrichissement de l'échantillon de plus de 1 000 ppm de benzo(a)pyrène. Ainsi, la limite de détection de cette technique s'est avérée inadaptée à l'analyse d'échantillons réels.

De plus les informations recueillies lors de l'utilisation de cette technique ne permettent pas l'identification précise des composés détectés (spectres mal résolus)

\* Etant donné la forte absorption infrarouge des particules analysées, c'est le mode d'analyse en réflectance totale qui a été employé ici.

#### b) La spectroscopie photoacoustique /67-69/

L'excitation des produits par un rayonnement, peut aussi être exploitée pour étudier des particules par spectroscopie photoacoustique: réception et analyse d'ondes provenant de la dissipation d'énergie de l'échantillon analysé lorsqu'il est correctement irradié.

Les fréquences émises sont dans la gamme des fréquences audibles. Les spectres obtenus peuvent être employés dans certains cas pour caractériser le support, les produits adsorbés (dans une moindre mesure) et les interactions "produit -support".

Malheureusement, cette technique souffre aussi d'un manque de sensibilité et ne peut pas être utilisée pour étudier des échantillons réels. De plus, comme pour la spectroscopie infrarouge, les spectres sont difficilement exploitables et ne permettent pas la différenciation des composés détectés, s'ils sont d'une même classe chimique.

Cependant, la spectroscopie photoacoustique reste une technique de choix pour l'étude de l'évolution, de quantités suffisantes, de produits adsorbés ( $\approx$  800 pppm généralement) sur différents supports. On mentionnera

à ce propos, le travail de Linton et Coll /69/70/ concernant la photooxydation de différents HAP en rapport avec les caractéristiques physicochimiques des sites d'adsorption.

c) La spectroscopie Raman /71/72/

Dans ce cas, la limitation de la technique est liée au faible rendement de diffusion du rayonnement en interaction avec le solide.

(Généralement, le solide, de par sa non transparence, absorbe et thermalise la majorité de l'énergie radiative).

A l'heure actuelle, c'est plutôt l'exploitation des effets de fluorescence in situ qui tend à se développer /63/, mais à ce jour, aucun résultat concernant ce sujet n'a été, à notre connaissance, publié.

La seule autre technique d'analyse physicochimique potentiellement adaptée à l'analyse in situ de composés adsorbés est la spectrométrie de masse.

2. Méthodes d'analyses in situ utilisant la spectrométrie de masse

a) Spectrométrie de masse à décharge d'étincelle (Spark Source Mass Spectrometry).

A première vue, cette technique n'apparaît pas adaptée à l'analyse de produits organiques in situ, mais l'équipe de Ahern /73/ a cependant montré qu'un échantillonnage particulier rendait possible l'érosion progressive de la surface du solide étudié. Les seuils de détection des produits adsorbés avoisinent alors la centaine de parties par million : ppm

Cependant, la fragmentation induite par ce type d'ionisation s'avère néfaste à la caractérisation complète des produits détectés.

b) Spectrométrie de masse (FAB) /63/74/

Le bombardement par des atomes neutres accélérés nécessite le dépôt des particules à analyser dans une matrice de glycérol susceptible

d'induire des interférences spectrales avec les composés désorbés des solides.

De plus le seuil de détection des composés adsorbés est vraisemblablement supérieur à 100 ppm puisqu'il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence d'HAP lors de l'analyse d'un lot de poussières standard.

De ce fait, cette technique n'est pas adaptée à l'analyse d'HAP in situ d'échantillons réels.

### c) Spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS)

Dans ce cas, un courant d'ion primaire  $Ar^+$  ou  $Cs^+$  bombarde le solide avec une résolution spatiale variable selon le type de la source et le type d'appareil. (1 à 100  $\mu m$  environ)

Ainsi, le benzo(a)pyrène adsorbé sur une surface métallique a pu être détecté jusqu'à des teneurs proches de 20 ppm. /63/

Néanmoins, les résultats concernant l'analyse de particules de charbon actif standard dopé en HAP a montré que les seuils de détection étaient voisins de 10 000 ppm. /75/

Bien évidemment, ces valeurs de seuil sont rédhibitoires. On notera, en outre, que l'étape de métallisation nécessaire avant l'analyse SIMS peut altérer l'échantillon.

### d) Spectrométrie de masse à ionisation laser (LAMMA)

La microsonde laser LAMMA est potentiellement adaptée à l'étude de la désorption et de la caractérisation des HAP in situ. /76-79/

La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à la présentation des résultats que nous avons obtenus en analysant par cette technique divers types d'échantillons.

## B - ANALYSES DES HAP IN SITU PAR LAMMA

### 1. Description instrumentale /82-85/

#### a) Généralités

##### Le LAMMA "LAser Microprobe Mass Analyser"

Le LAMMA est un spectromètre de masse à temps de vol qui analyse les ions générés par l'interaction ponctuelle d'un flash laser puissant ( $10^4 - 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ ) avec le solide analysé.

Le laser utilisé est un laser "Yag-Nd" déclenché (Q switched,  $\tau = 15 \text{ ns}$ ,  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ).

Afin d'obtenir un rendement d'ionisation le plus important possible, sans avoir recours à des systèmes optiques trop complexes, le constructeur a introduit sur le trajet du faisceau laser "Yag-Nd" un jeu de deux cristaux doubleurs KDP (ou d'un tripleur) de fréquence.

L'irradiation de la zone analysée ( $\phi \approx 2-3 \mu\text{m}^2$ ) est obtenue par la focalisation de ce faisceau laser au travers d'un objectif classique de microscope à immersion, transparent aux U.V. (220-360 nm).

Pour situer l'endroit exact d'analyse, le faisceau d'un laser continu HeNe de faible puissance et émettant bien évidemment dans le visible ( $E = 2\text{mW}$ ,  $\lambda = 623$ ) est rendu colinéaire, par un jeu de prismes et de miroirs au trajet optique du laser de puissance.

Le spectromètre à temps de vol (et à haut coefficient d'extraction) a été choisi par le constructeur pour deux raisons essentielles. En premier lieu, il permet d'obtenir un spectre d'ions dans une gamme de masse relativement large, lors d'une seule pulsation laser.

D'autre part, il a une grande sensibilité puisque la détection d'ions est couplée à une série de multiplicateurs d'électrons (17 dynodes Cu-Be). Cette conception est vitale puisque la quantité de matière analysée ( $\approx 10^{-12} \text{ g}$ ) et le taux d'ions générés durant l'interaction ( $10^{-2} - 10^{-4}$ ) sont très faibles.

Les signaux électriques émis et amplifiés, sont stockés dans un enregistreur transitoire rapide à mémoire (100 MHz) et traités ensuite par une électronique sophistiquée (Biomation 8100).

La résolution  $M/\Delta M$  de l'appareil dépend de l'énergie initiale des ions formés. Grâce à un réflecteur d'ions, qui permet de s'affranchir de la distribution énergétique des ions (au premier ordre) les résolutions sont généralement comprises entre 600 et 800. Il est possible ainsi de distinguer les isotopes stables de tous les éléments du tableau périodique. (Cf Figure 1)

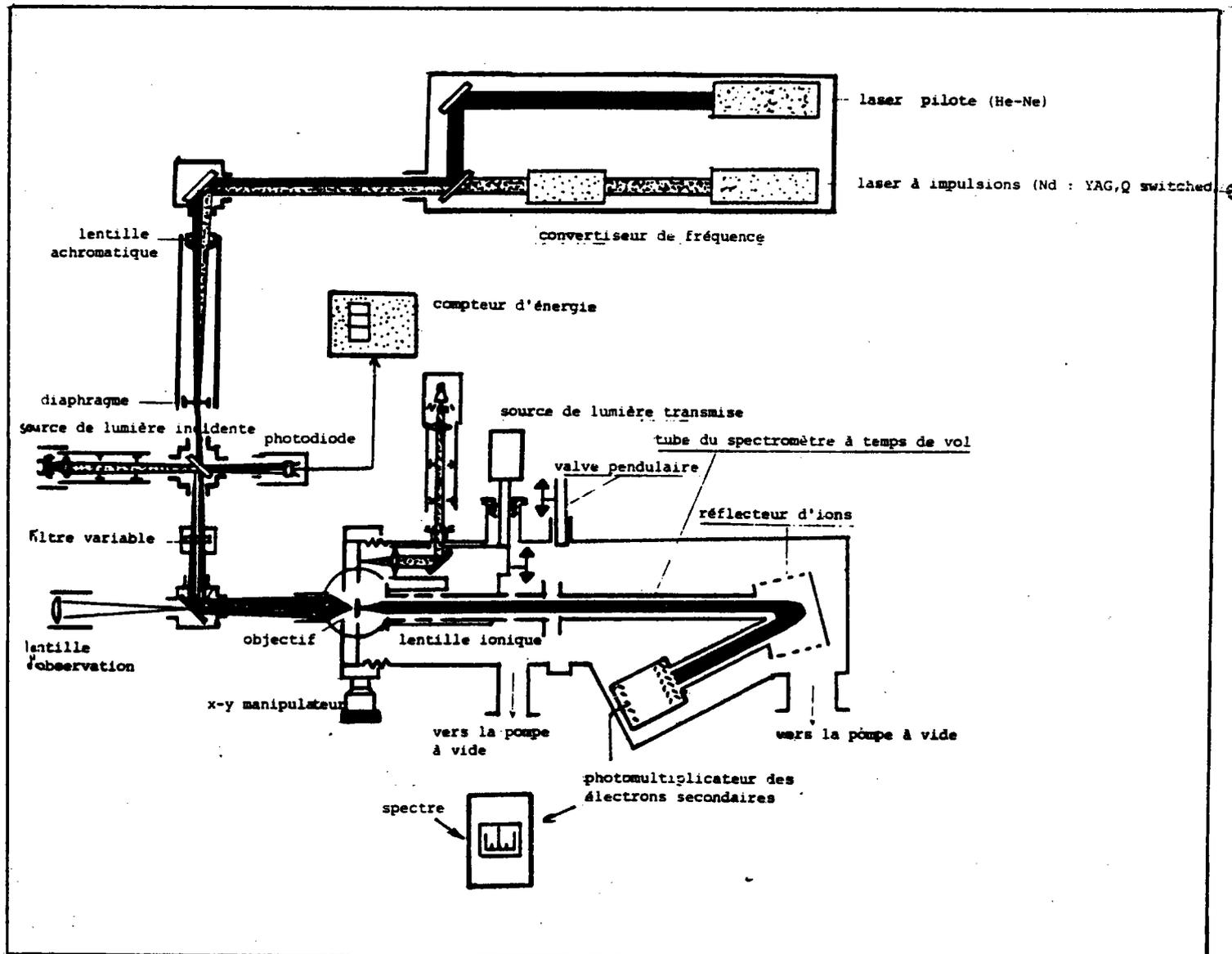
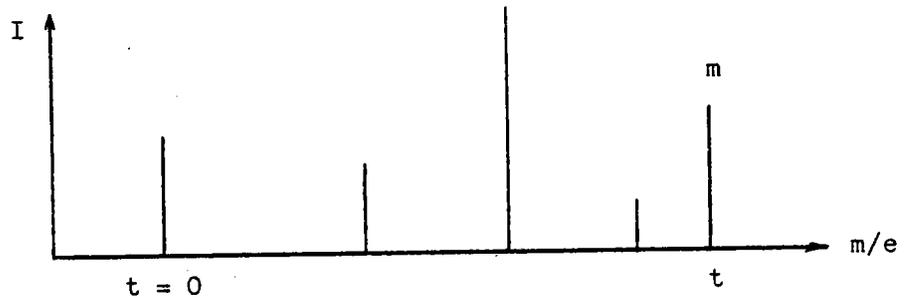


Figure 1 : Schéma de la microsonde à impact laser LAMIA 500 (Leybold Heraeus)

Principe du spectromètre de masse à temps de vol ("TOF : time of flight").



Soit  $L$  la longueur et  $U$  le potentiel de la lentille d'accélération du spectromètre de masse. L'énergie potentielle ( $V$ ) d'un ion, de masse  $m$  et de charge  $e$ , acquise après son passage au travers de la lentille d'accélération se convertit en énergie cinétique ( $T$ ) durant son trajet dans le spectromètre (cage de Faraday). Conformément au principe de conservation de l'énergie totale d'un système, on peut écrire alors :

$$T(t=0) + V(t=0) = T(t) + V(t)$$

si  $t$  est le temps au bout duquel l'ion arrive sur le détecteur de charge après avoir parcouru  $L$ , on a :

$$0 + eU = \frac{1}{2}mv^2 + 0$$

$$\Leftrightarrow v = (2eU/m)^{\frac{1}{2}}$$

la durée du trajet de l'ion est donnée alors par :  $t = L/v$

$$t = L (m/2eU)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow t = K(m/e)^{\frac{1}{2}}$$

Les spectres sont constitués de l'enregistrement temporel des différents temps de vol des ions.

La valeur  $m/e$  (en dalton) de chaque ion est ensuite obtenue en utilisant une règle graduée en  $\sqrt{m}$ .

Remarque : La constante  $K$  dépend de la valeur des différents potentiels :

$U_{acc}$  potentiel d'accélération ;  $U_{lens}$  potentiel de la lentille électrostatique ;  $U_{TOF}$  potentiel du spectromètre et  $U_{ref}$  potentiel du réflecteur d'ion.

L'irradiation laser porte généralement sur  $3 \mu\text{m}^2$  et la durée d'impulsion est d'environ 15 ns.

Dans ces conditions, la correspondance énergie laser-irradiance est donnée par l'application de la formule suivante :

$$x [\mu\text{J}] = 2 \cdot x \cdot 10^9 [\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}]$$

Toutes les énergies mentionnées dans ce mémoire sont mesurées à la sortie de l'objectif à l'aide soit d'une cellule pyroélectrique, soit d'une photodiode calibrée (Photodyne) positionnée juste à l'entrée de l'opercule de quartz /86/.

Un jeu de filtres permet facilement de moduler la valeur d'énergie d'irradiation lorsque la longueur d'onde ne varie pas (266 nm).

### Applications

L'intérêt de la microsonde laser consiste en l'analyse spatiale de microparticules, ou de lames minces déposées sur une grille de microscopie électronique ( $\varnothing$  3.2 mm) préalablement recouverte ou non d'un film polymère (Formvar).

Le champ d'application de cette microsonde est très vaste : biologie, médecine, environnement\*, géologie, minéralogie, archéologie, métallurgie, expertise, ....

Dans le cadre de ce travail, la microsonde LAMMA a été utilisée pour l'étude et l'analyse de particules émises dans l'atmosphère de zones sidérurgiques.

\* Remarque : La possibilité de désorber des HAP in situ avec la microsonde LAMMA dans la configuration standard (transmission  $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) a été présentée par Adams et Coll /77/.

Les seuils de détection obtenus étaient alors relativement trop élevés pour appliquer directement le LAMMA à l'analyse in situ de poussières d'environnement.

Dans ce contexte, nous avons porté notre attention sur la possibilité de mettre en oeuvre un protocole d'analyse permettant, pour une particule, de désorber à très faible énergie des hydrocarbures aromatiques polycycliques sans déplacement de cette dernière, puis de la caractériser par irradiation à énergie plus élevée (analyse minérale) (Cf Annexe II)

Pour ce faire, sachant que la plupart des composés absorbent fortement les longueurs d'onde relativement courtes ( $\approx 220$  nm), nous avons couplé un laser à colorant accordable en longueur d'onde afin de diminuer les flux de photons nécessaires aux phénomènes de désorption laser et d'obtenir ainsi une technique d'analyse in situ très "douce" /86-88/.

Au cours de ce paragraphe, nous décrirons les principaux résultats obtenus par variation de la longueur d'onde d'irradiation lors d'analyses d'HAP in situ.

Les résultats concernant l'effet de la variation de la longueur d'onde sur l'ionisation des HAP, et de certaines molécules sous forme cristalline sont décrits dans la deuxième partie de ce mémoire.

#### b) Couplage d'un laser accordable en longueur d'onde à la microsonde laser LAMMA

##### Principe :

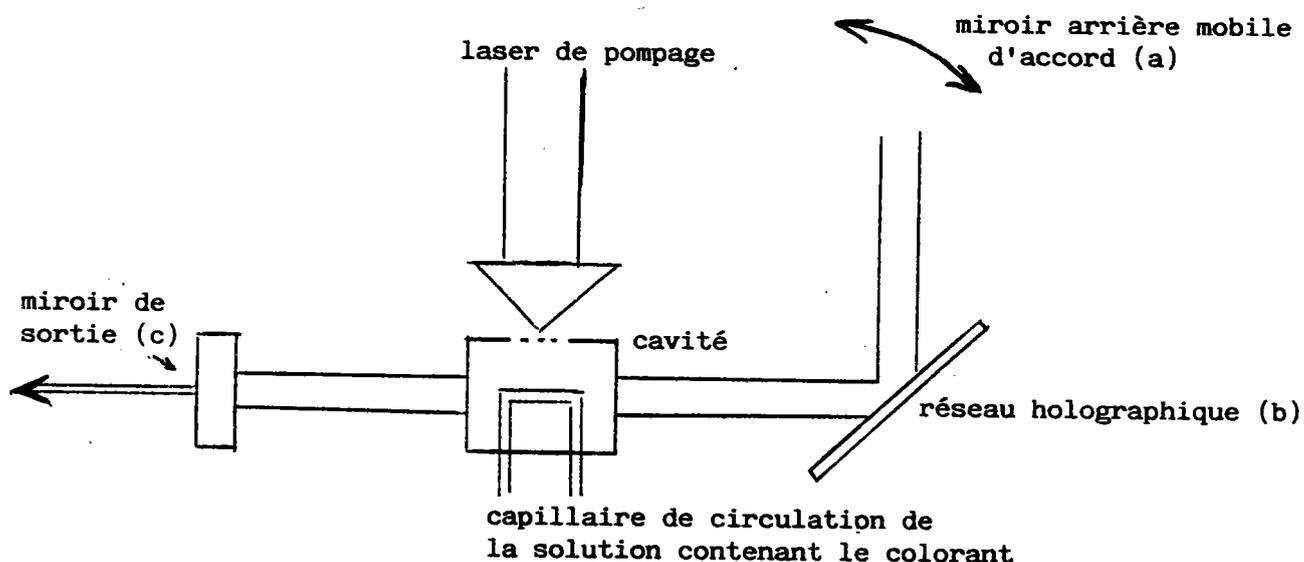
L'émission laser est liée à une inversion de population de niveaux énergétiques particuliers de molécules possible seulement si la durée de vie des états excités intermédiaires ("réservoir" de l'inversion de population) est suffisante.

Afin de pouvoir faire varier régulièrement la longueur d'onde d'un laser, il est nécessaire d'utiliser les propriétés spectrales de molécules particulières (rhodamines, coumarines).

Ces dernières sont généralement solubilisées dans différents solvants (méthanol, éthanol, DMF...) et sont excitées par un laser de puissance.

Elles émettent ensuite un rayonnement laser dans une gamme de longueurs d'onde relativement large (ceci en relation bien évidemment avec la dégénérescence de leurs niveaux énergétiques).

Ainsi, la Rhodamine 590 excitée à 532 nm émet un rayonnement laser dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 565 et 604 nm. On choisit alors la longueur d'onde désirée en ajustant les paramètres de cavité résonante de l'oscillateur, à l'aide d'une "barre sinus" et d'un réseau holographique (Cf Fig.2).



- (a) Ce miroir permet de régler la distance (a)-(b), qui doit être un multiple de la demi-longueur d'onde choisie.
- (b) Réseau holographique qui sépare en angle les différentes longueurs d'onde.
- (c) Miroir semi-transparent qui ne laisse passer qu'une partie de l'énergie laser contenue dans la cavité ( = 10 % )

Figure 2:Schéma de principe du laser à colorant.

Le faisceau ainsi obtenu pompe ensuite deux cavités d'amplification .

Dans notre montage "LAMMA-Laser à colorant", on utilise la seconde harmonique du laser Yag-Nd du LAMMA pour pomper les différents colorants (532 nm)

La gamme de longueur d'onde atteinte est comprise entre 565 et 1080 nm selon bien évidemment les colorants utilisés.

Pour obtenir des rayonnements dans l'U.V., nous utilisons à la sortie du laser à colorant un cristal de KDP doubleur de fréquence.

Remarque : La durée des impulsions laser n'est pas perturbée par ce couplage, ainsi même dans la configuration "LAMMA-laser à colorant" le flash laser durera environ 15 ns.

La gamme U.V. couverte est comprise alors entre 283 et 400 nm.

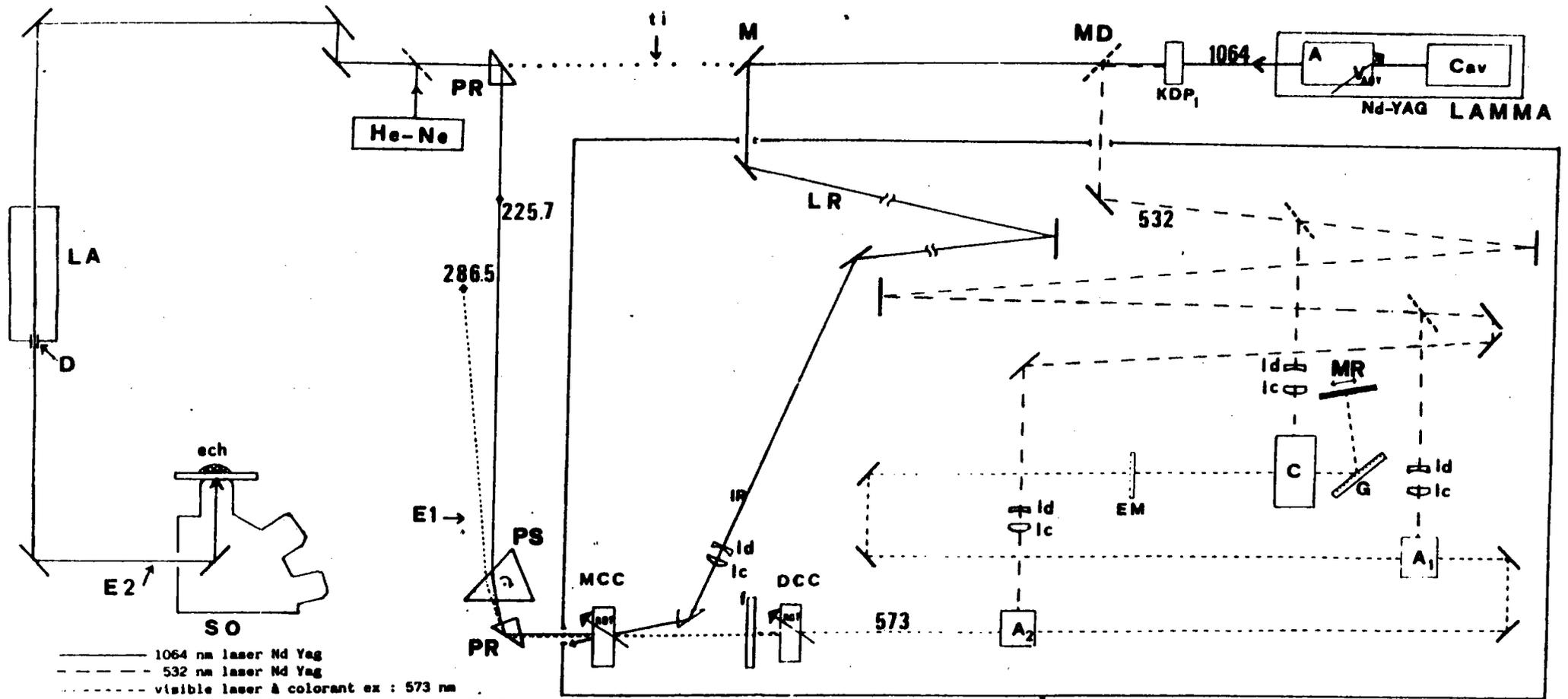
Afin d'obtenir des longueurs d'onde plus courtes, nous mélangeons, à l'aide d'un cristal de mixage de longueur d'onde (KDP), la seconde harmonique générée par le laser à colorant (UV accordable) à l'infrarouge résiduel issu du laser "Yag-Nd". La longueur d'onde issue de cette combinaison est donnée par la relation :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{Mixé}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{UV}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{IR}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{UV}}} + \frac{1}{1064} \quad (\lambda \text{ en nm})$$

Le minimum de longueur d'onde atteint est alors de 220 nm. Le faisceau UV ainsi obtenu à la sortie du laser à colorant est ensuite rendu colinéaire au faisceau du laser "Pilote" HeNe du LAMMA, par un jeu de prismes et de miroirs (Cf Fig. 3).

Nota : A la sortie du colorant, le faisceau laser n'est plus monomode (TEM<sub>00</sub>) mais, bien évidemment multimode.

Le passage du faisceau au travers d'un "pin hole" (point objet du point d'analyse) ne transmet dans le montage optique que la partie homogène du faisceau.



——— 1064 nm laser Nd Yag  
 - - - - 532 nm laser Nd Yag  
 ..... visible laser à colorant ex : 573 nm  
 - · - · - visible doublé laser à colorant ex : 286,5 nm  
 ..... UV mixé laser à colorant ex : 225,7 nm

A amplificateur du laser Nd Yag  
 A1 premier amplificateur du laser à colorant  
 A2 deuxième amplificateur du laser à colorant  
 C cavité du laser à colorant (oscillateur)  
 Cav cavité du laser Nd Yag  
 D diaphragme (50 à 70 microns)  
 DCC cristal doubleur de fréquence du laser à colorant  
 E1 mesure de l'énergie après le prisme séparateur (système GENTEC)  
 E2 mesure de l'énergie avant le support d'objectifs (système photodyne 66XLA)  
 Ech échantillon  
 EM miroir de sortie du laser à colorant  
 f filtre stoppant le visible (ex UG11)  
 G réseau holographique  
 HeNe laser Helium Néon  
 IR infrarouge (1064 nm)  
 KDP1 cristal doubleur de fréquence du laser Nd Yag

### LASER À COLORANT

LA lentille achromatique  
 lc lentille convergente  
 ld lentille divergente  
 LR ligne à retard de l'infrarouge  
 M miroir de renvoi à 45°  
 MD miroir dichroïque  
 MR miroir de renvoi du laser à colorant  
 MCC cristal mixeur de fréquence du laser à colorant  
 Nd Yag Laser Néodyme Yag du LAMMA  
 PR prisme de réflexion  
 PS prisme séparateur en longueur d'onde  
 ROT réglage en rotation des cristaux doubleurs et mixeurs  
 SO support d'objectifs du microscope  
 ti trajet optique initial du laser dans la configuration normale du LAMMA  
 $V_{ANY}$  voltage ajustable de l'amplificateur du laser Nd Yag

Figure 3: Couplage LAMMA - Laser à colorant. /93/

## 2. Etude sur modèles de la désorption laser d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) in situ /79/89/90/

Pour mettre au point un protocole d'analyse d'HAP in situ, au niveau de particules isolées, il était nécessaire dans un premier temps de caractériser parfaitement ces derniers par spectrométrie LAMMA en faisant varier les différents paramètres de l'ionisation laser : énergie, longueur d'onde, degré de focalisation et d'étudier ensuite leur désorption par l'utilisation de standards.

### a) Description des spectres obtenus en fonction des paramètres d'analyse

Afin de déterminer les conditions optimales d'analyse des HAP par LAMMA, nous avons, dans un premier temps, analysé des cristaux d'HAP purs, déposés sur des grilles support d'échantillon s'adaptant parfaitement à la technique, et examiné les différences spectrales obtenues au cours de la variation de l'irradiance du laser Yag-Nd quadruplé.

#### ° Ionisation à forte irradiance ( $I > 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ )

Ce régime d'ionisation est généralement utilisé pour l'analyse de composés inorganiques, puisqu'il induit la formation d'un microplasma "chaud" ( $T = 4\ 000 - 8\ 000 \text{ K}$ ) relativement riche en éléments atomisés et ions atomiques.

Pour les HAP, (et ceci est valable pour beaucoup de classes de composés organiques) ce mode d'ionisation ne conduit qu'à l'obtention d'ions atomiques et d'agrégats moléculaires séquentiels ionisés de type  $\text{C}_n^+$ ,  $\text{C}_n\text{H}^+$ ,  $\text{C}_n\text{H}_2^+$  (avec  $2 < n < 20$ ). Ces derniers seront appelés par la suite "clusters" bien que ce terme soit plus spécifiquement réservé à un ion élémentaire solvaté par un nombre variable de motifs structuraux neutres, (Cf Fig. 4)

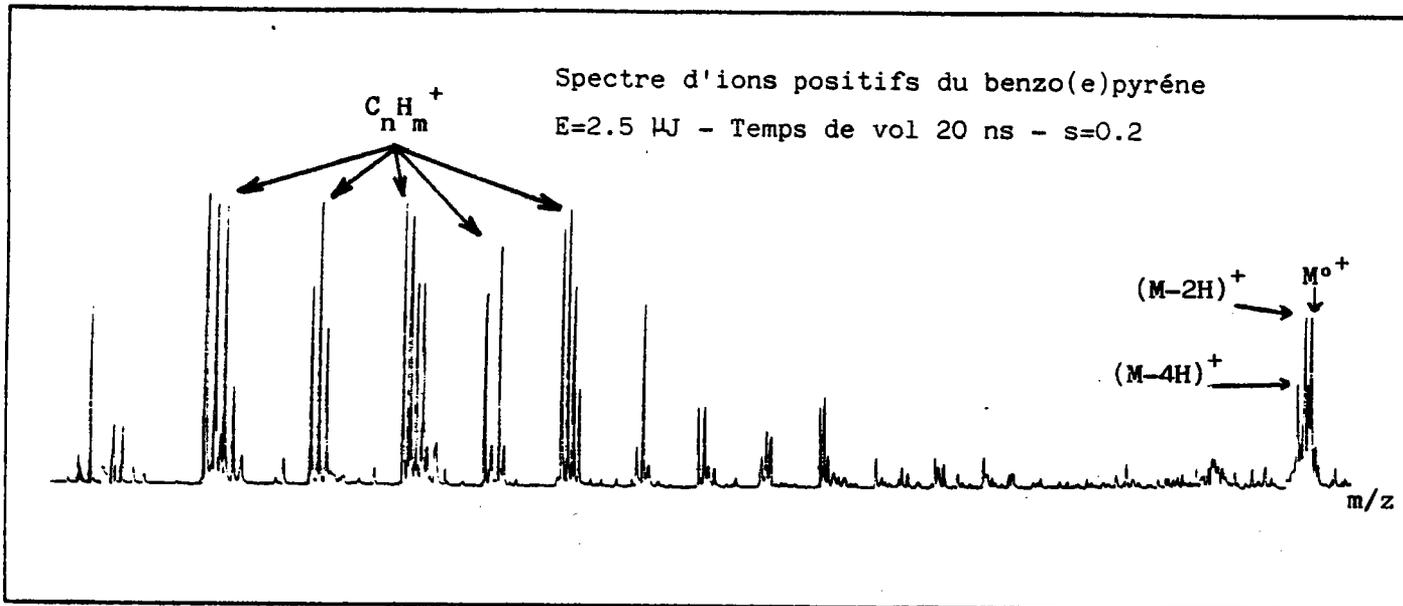


Figure 4: Spectre type d'HAP obtenu dans les conditions décrites ci-dessus.

Bien évidemment, ce type de spectres est inexploitable, nous avons alors reconduit cette expérimentation à irradiance plus faible.

° Ionisation à faible irradiance ( $10^8 < I < 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$ )

Ce mode d'ionisation est appelé désorption laser. Lors de nos expérimentations, nous avons pu distinguer deux cas suivant la position du faisceau laser par rapport à l'échantillon et à l'irradiance utilisée, et montrer ainsi une très nette interdépendance entre ces deux paramètres.

Ainsi, lorsque l'on focalisait le faisceau laser sur l'échantillon à très faible énergie (0.05  $\mu$ J), on obtenait le même type de spectres que lorsque l'on déplaçait le point focal de quelques microns de l'échantillon et que l'on augmentait l'énergie radiative (0.5  $\mu$ J par exemple à 10  $\mu$ m de l'échantillon) (Cf Fig. 5).

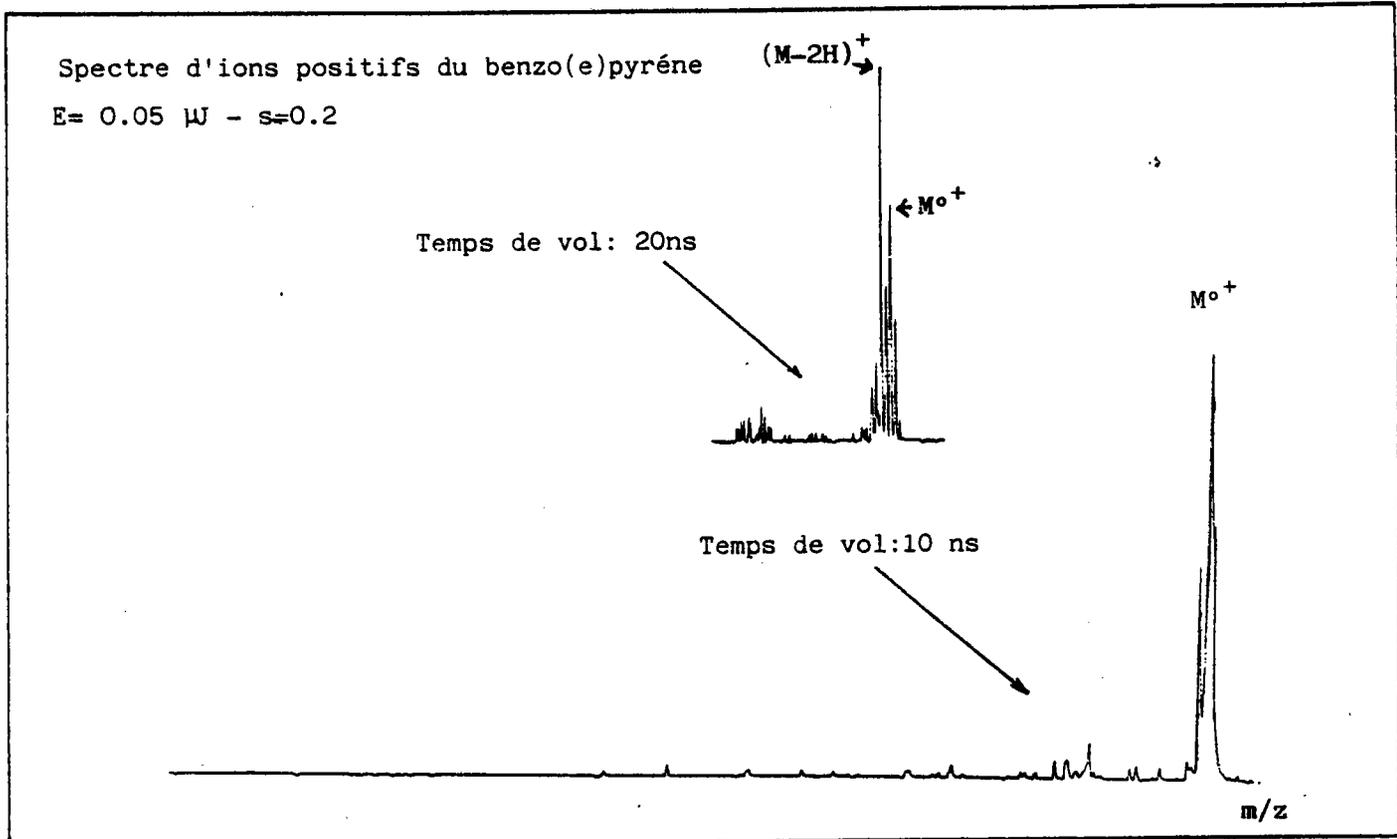


Figure 5: Spectre type d'HAP obtenu en désorption laser.

Les spectres comportaient alors quelques clusters carbonés et les pics moléculaires et quasi moléculaires caractéristiques des molécules analysées ( $M^{\circ+}$  et  $(M - 2H)^+$ ,  $(M - 4H)^+$ ). Cependant, à énergie laser très faible ( $0.05 \mu\text{J}$ ) et en focalisant le laser à proximité du cristal, nous avons pu obtenir des spectres de masse ne comportant que le pic moléculaire de l'HAP analysé.

Remarque : Généralement, les ions prédominants lors de ce mode d'analyse (désorption laser) sont des ions ayant un nombre pair d'électrons. /83/

De ce fait, la protonation (ou déprotonation) plutôt que l'éjection ou la capture d'électrons est beaucoup plus probable.

Néanmoins, l'analyse des composés aromatiques polycycliques est une exception à cette règle puisque ce sont des ions radicaux  $M^{\circ+}$  qui sont générés avec le plus d'efficacité.\*

(Ceci est vraisemblablement dû, dans ce cas, à la stabilisation par résonance des ions radicaux  $M^{\circ+}$ ).

On notera aussi que quel que soit le régime d'ionisation utilisé, il est très difficile d'obtenir des spectres d'ions négatifs comportant des pics caractéristiques propres aux HAP analysés (spectres comportant un nombre élevé de clusters),

\* A cause de leur stabilité.

Les caractéristiques spectrales précitées sont bien évidemment valables lorsque la longueur d'onde est différente de 266 nm. Cependant, des différences de seuil d'énergie nécessaire à la mise en évidence des pics de masse ont quelquefois été remarquées. Ces phénomènes sont reportés au chapitre II de la deuxième partie de ce mémoire.

### 3. Préparation des échantillons de référence

Les HAP utilisés lors de cette étude sont des produits commerciaux très purs (Aldrich, Fluka,...) conservés au réfrigérateur et à l'abri de la lumière. Le protocole utilisé est du même type que celui de Ross et Coll. /75/.

Une dizaine demilligrammes de chaque composé préalablement pesé exactement, a été dissoute dans un volume connu de chloroforme. Une fraction de la solution ainsi obtenue a imprégné une quantité déterminée de particules support.

L'élimination du solvant s'est faite ensuite par évaporation à une température inférieure à 40°C et à l'abri de la lumière.

Durant cette phase, les particules en suspension dans la solution d'HAP ont été périodiquement soumises aux ultrasons.

Les particules ainsi préparées ont été ensuite déposées sur des grilles support d'échantillon préalablement recouvertes d'un film polymère (Formvar).

(L'épaisseur de ce film (0.01  $\mu\text{m}$ ) est telle qu'aucune interférence spectrale avec l'échantillon analysé ne peut être obtenue).

Dans tous les cas, les analyses ont porté sur des particules dopées en HAP de façon à ce que la surface occupée par ces derniers soit très inférieure à la surface spécifique du support (adsorption monocouche)

On trouvera ci-après, à ce propos, un exemple du type de calculs effectués lors de la préparation des échantillons. La surface occupée par un HAP de formule  $\text{C}_c\text{H}_h$  a été estimée suivant l'expression préconisée par P. Soltys /31/

$$S(\text{\AA}^2) = 8.5 (6 + 0.8 (h-6)) + 0.25 (c-h)$$

COMPOSES	Concentration en ppm *	Surface occu- pée par les HAP en m <sup>2</sup> /g de particule
Acénaphène	850	2.7
Phénanthrène	850	2.7
Benzo(b) fluorène	500	1.4
Benzo(e) pyrène	500	1.4
Benzo(ghi) perylène	500	1.3
Dibenzo(ah) anthracène	150	0.5
Au total	3350	9.0

\* les concentrations sont calculées en prenant en compte la quantité d'HAP déposée sur les particules et la quantité d'HAP (dosage par CPV) extraite des béchers dans lesquels se fait l'évaporation du solvant.

Les valeurs des surfaces spécifiques des supports ont été quant à elles évaluées par l'utilisation de la technique de désorption de l'argon.

- charbon actif : 750 m<sup>2</sup>/g
- gel de silice : 411 m<sup>2</sup>/g
- amiante : 22 m<sup>2</sup>/g

On peut remarquer que pour l'amiante, les taux d'HAP utilisés sont tels que la surface occupée par ces derniers est de l'ordre de la surface spécifique du support.

Néanmoins, d'après les travaux de Pezerat et Coll /91/, il semble que la surface calculée ici pour le support d'amiante soit surévaluée (adsorption des HAP "à plat").

En effet, ces derniers préconisent une adsorption des HAP suivant une liaison privilégiée (liaison pour laquelle l'indice de densité électronique est le moins élevé\* ( caractère électrophile ) puisque les amiantes sont connus pour être des donneurs d'électrons) (Cf Fig. 6 )

On notera en outre que cette liaison 2-3(ou 6-7 par raison de symétrie) possède l'indice de polarisabilité le plus élevé./94/

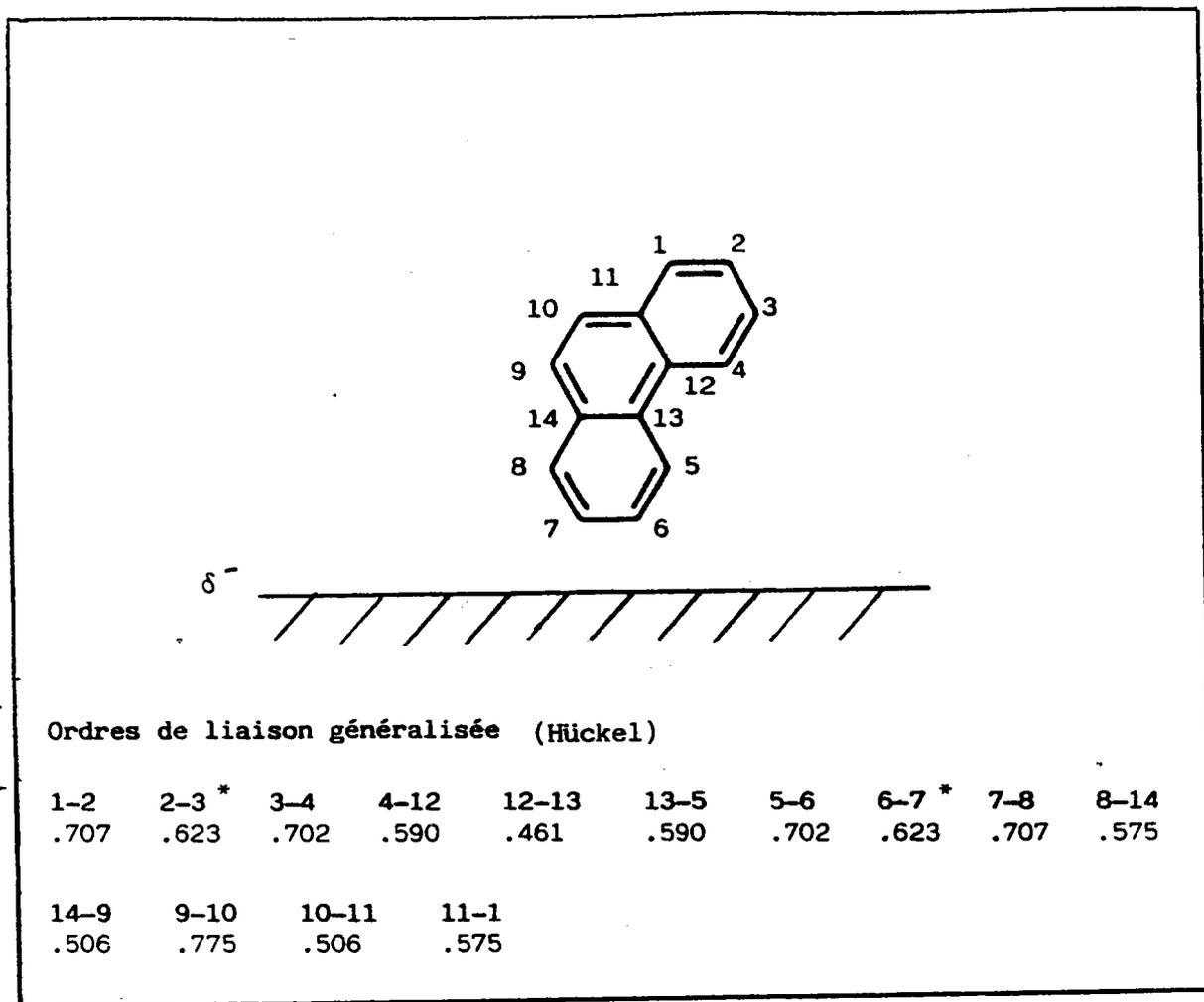


Figure 6: Schéma d'adsorption du phénanthrène sur amiante./91/

( Pour des raisons d'encombrement stérique se sont bien les liaisons 2-3 ou 6-7 qui sont préférentiellement susceptibles d'intégrer avec le support).

#### 4. Résultats

##### a) Etude de la désorption laser des HAP adsorbés sur des particules carbonées : charbon actif et graphite de Madagascar.

La description des résultats obtenus nécessite de considérer deux cas de figures suivant la taille des particules analysées.

Dans le cas de l'analyse des particules relativement fines ( $\phi < 3 \mu\text{m}$ ), les seuils de détection se sont révélés fortement dépendants de la longueur d'onde d'irradiation. Ainsi à 291.7 nm, il a été quasi impossible de mettre en évidence la présence d'HAP adsorbés, et ce même à des taux d'HAP\* proches de 300 ppm (pour mémoire, on se souviendra que les seuils de détection obtenus par Colton et Coll /75/ avoisinaient 10 000 ppm par analyse SIMS in situ).

A 228.5 nm, par contre, le seuil de détection de la plupart des HAP testés s'est avéré être de l'ordre de 30 ppm.

(Cette valeur a été calculée en considérant qu'un pic n'est significatif que si son intensité est supérieure à deux fois l'intensité moyenne du bruit de fond:  $S/B > 2$ ).

Ces différences de comportement doivent être mises en parallèle avec l'évolution du seuil d'énergie nécessaire à la mise en évidence des HAP. En effet, à très courtes longueurs d'onde (228.5 nm par exemple), il était possible d'obtenir des spectres avec des énergies laser avoisinant  $0.05 \mu\text{J}$  sans aucun déplacement apparent de la particule, tandis qu'à longueurs d'onde plus élevées (266 ou 291.7 nm par exemple), l'énergie requise était telle que la plupart des particules étudiées étaient éjectées du film support sans donner lieu à spectres.

\* Les HAP testés au cours de cette partie expérimentale sont généralement le phénanthrène, benzo(b)fluorène, pyrène, benzo(e)pyrène, benzo(ghi)-pérylène, dibenzo(ah)anthracène et coronène.

Ainsi les différences de seuil de détection ont été attribuées à l'effet du champ électrodynamique du faisceau laser lié bien évidemment à la valeur des flux de photons utilisés.

L'approche mécanistique de ce phénomène est développée au sein de la seconde partie de ce mémoire.

Dans le cas de l'analyse des particules de "diamètres" supérieurs à 5-10  $\mu\text{m}$ , les seuils de détection des HAP testés ont semblé ne pas dépendre de la longueur d'onde d'irradiation. Ainsi quelle que soit la longueur d'onde utilisée, les seuils déterminés étaient de l'ordre de 30 ppm.

On notera que malgré des valeurs d'énergie relativement élevées à 291.7 nm, le champ électrodynamique du faisceau laser était insuffisant ici pour provoquer l'éjection mécanique des particules analysées :

$$\lambda = 291.7 \text{ nm} \quad E = 0.4 - 0.6 \mu\text{J}$$

$$\lambda = 266 \text{ nm} \quad E = 0.1 - 0.2 \mu\text{J}$$

$$\lambda = 228.5 \text{ nm} \quad E = 0.05 \mu\text{J}$$

On trouvera ci-après un exemple de spectres obtenus lors de l'étude de particules carbonées dopées à 200 ppm d'HAP et analysées à 228.5 nm (Cf Fig. 7).

La taille moyenne des particules était ici de l'ordre de 2  $\mu\text{m}^*$

Remarque : Les irradiances utilisées et les conditions de focalisation du faisceau laser (focalisation sur le bord des particules) sont telles que lors de toutes les analyses, aucune interférence inhérente au support n'est apparue (absence de clusters carbonés).

\* Dans certains cas elles étaient agglutinées.

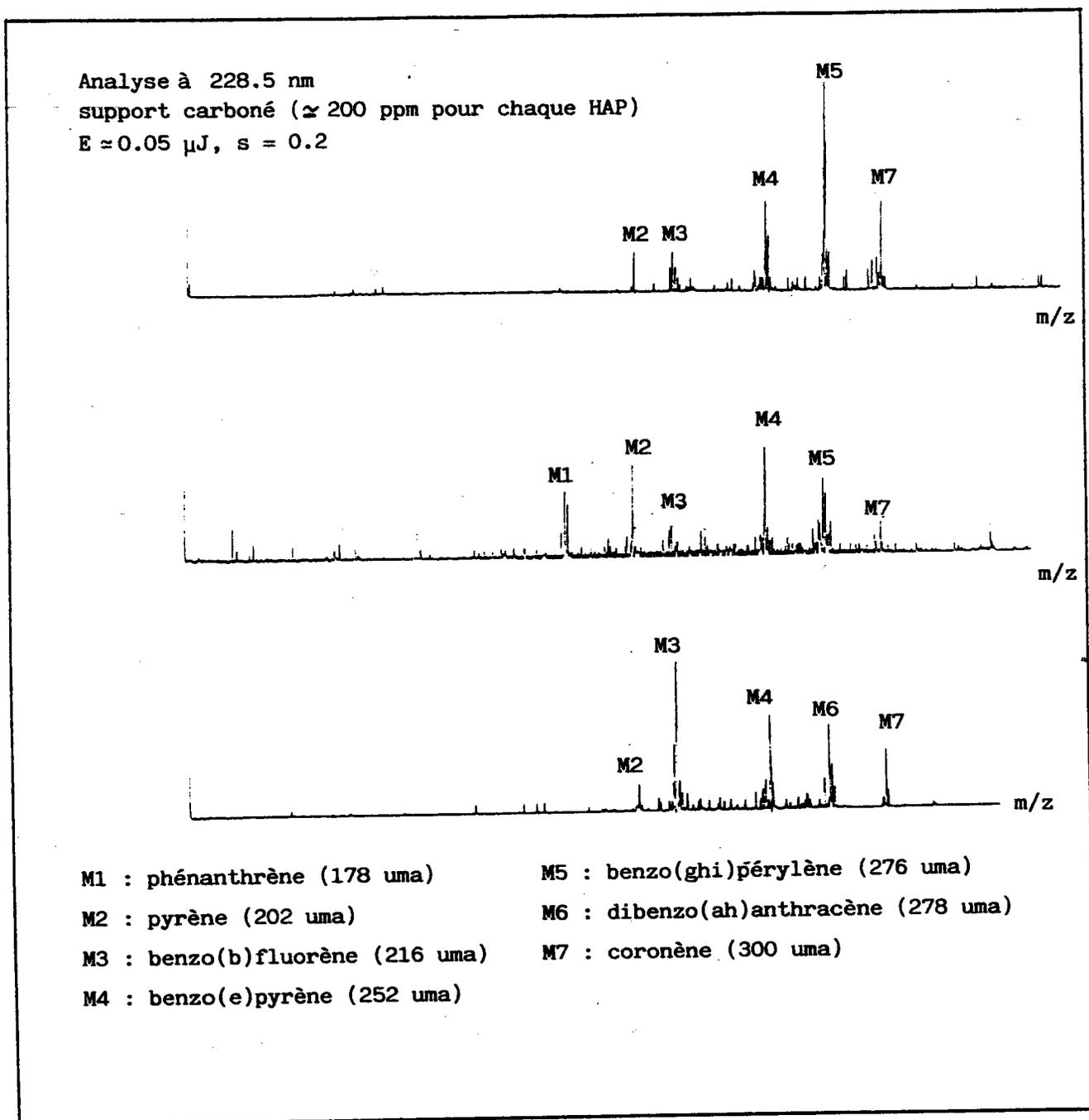


Figure 7 : Exemple de spectres obtenus lors de cette expérimentation

b) Etude de la désorption laser d'HAP adsorbés sur silica gel

Dans ce cas, la taille des particules analysées était de l'ordre de 10 à 30  $\mu\text{m}$ .

Comme pour les particules de tailles relativement importantes, l'effet de la variation de la longueur d'onde d'irradiation lors de l'analyse de ces échantillons s'est avérée négligeable.

Ainsi, les seuils de détection étaient respectivement à 291.7 nm, 266 nm et 228.5 nm : 300 ppm ( $E \approx 0.7-0.9 \mu\text{J}$ ), 300 à 250 ppm ( $E \approx 0.5-0.7 \mu\text{J}$ ) et 200 ppm ( $E \approx 0.1 \mu\text{J}$ ).

Cette valeur est près de dix fois supérieure à celle obtenue lors de l'analyse des particules carbonées.

Ainsi, la nature du support semble tout à fait déterminante quant aux valeurs des seuils de détection des HAP in situ par notre technique. On notera toutefois que, comme dans le cas des particules carbonées, une diminution notable des énergies seuils, a pu être remarquée lors de la diminution des longueurs d'onde d'irradiation :

0.9  $\mu\text{J}$  à 291.7 nm contre 0.1  $\mu\text{J}$  à 228.5 nm

#### c) Désorption laser d'HAP adsorbés sur des fibres d'amiante

Les résultats des analyses effectuées ont été en tous points similaires à ceux décrits précédemment lors de l'analyse des particules de silice.

Cependant, les valeurs des seuils de détection se sont avérées supérieures puisqu'elles valaient respectivement à 291.7 nm, 266 nm et 228.5 nm : 800 ppm ( $E \approx 0.7 \mu\text{J}$ ), 600-500 ppm ( $E \approx 0.5 \mu\text{J}$ ), 500 ppm ( $E \approx 0.3 - 0.5 \mu\text{J}$ ).

La remarque faite précédemment quant à l'importance du support sur les seuils de détection des HAP in situ se trouve ici confortée.

#### d) Désorption laser d'HAP adsorbés sur des particules d'alumine

Comme les particules de silice, les particules d'alumine analysées étaient relativement grosses ( $\varnothing \approx 20 \mu\text{m}$ ). Les résultats obtenus ont été, là aussi, en tous points, similaires à ceux obtenus lors de l'analyse

des particules de silice ( peu d'effet lors de la variation de la longueur d'onde).

Ainsi, les seuils de détection ont avoisiné systématiquement 400-300 ppm.

e) Désorption laser d'HAP adsorbés sur des particules d'hématite

La taille de ces particules était de l'ordre du micron ( $\varnothing$  systématiquement inférieur à 3  $\mu\text{m}$ ).

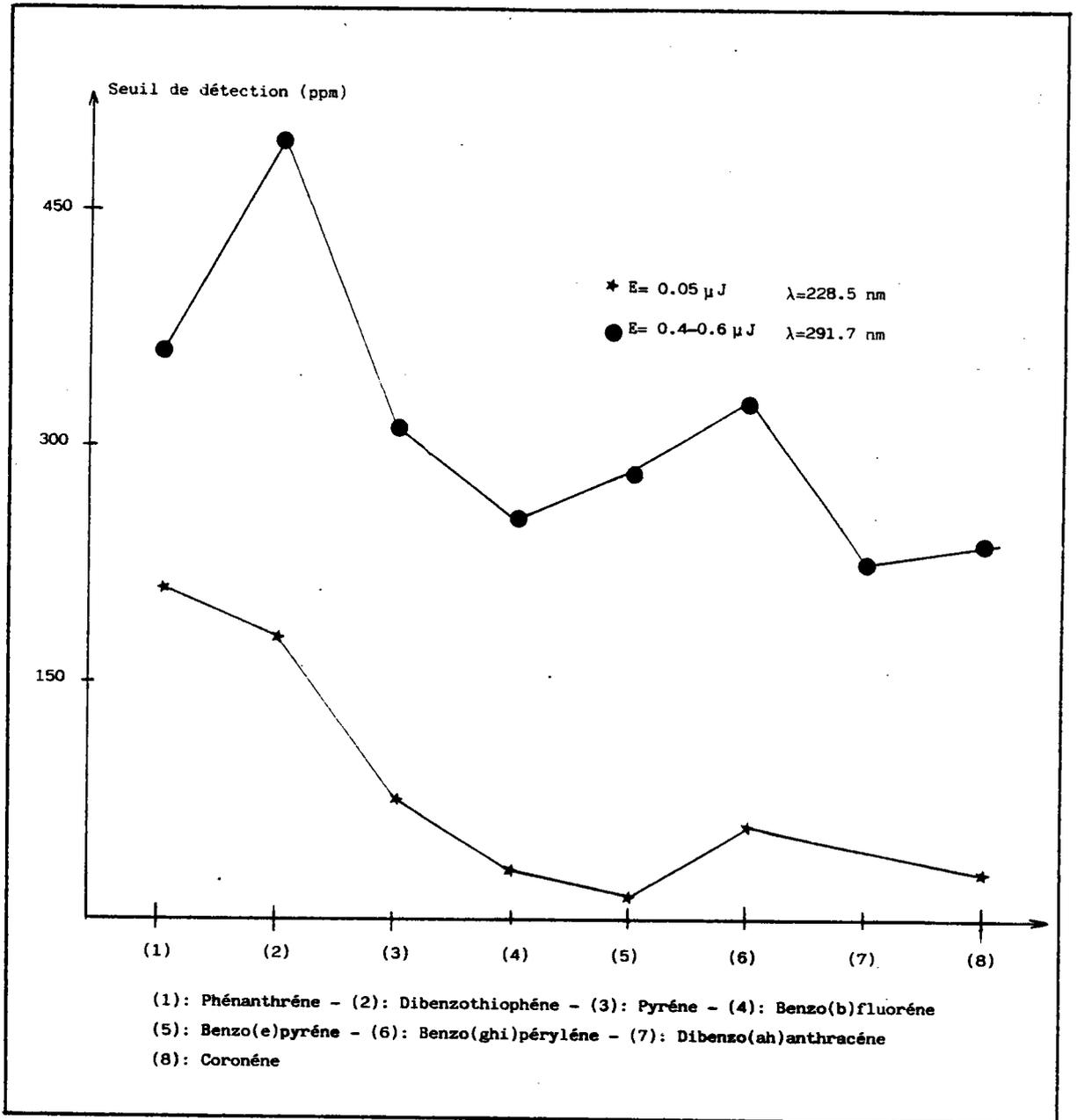
Comme dans le cas de l'analyse des particules carbonées très fines, la variation de la longueur d'onde d'irradiation s'est traduite par une évolution notable des seuils de détection de tous les HAP testés.

Bien évidemment, comme pour les particules carbonées relativement fines, cette évolution des seuils de détection est directement liée aux énergies seuils nécessaires à la mise en évidence des composés adsorbés à différentes longueurs d'onde.

Ainsi à 291.7 nm, l'énergie seuil était telle (0.4-0.6  $\mu\text{J}$ ) que la plupart des particules analysées étaient éjectées mécaniquement de leur film support par le champ électrodynamique du laser, sans produire de signal exploitable (induisant de ce fait une exaltation du seuil de détection).

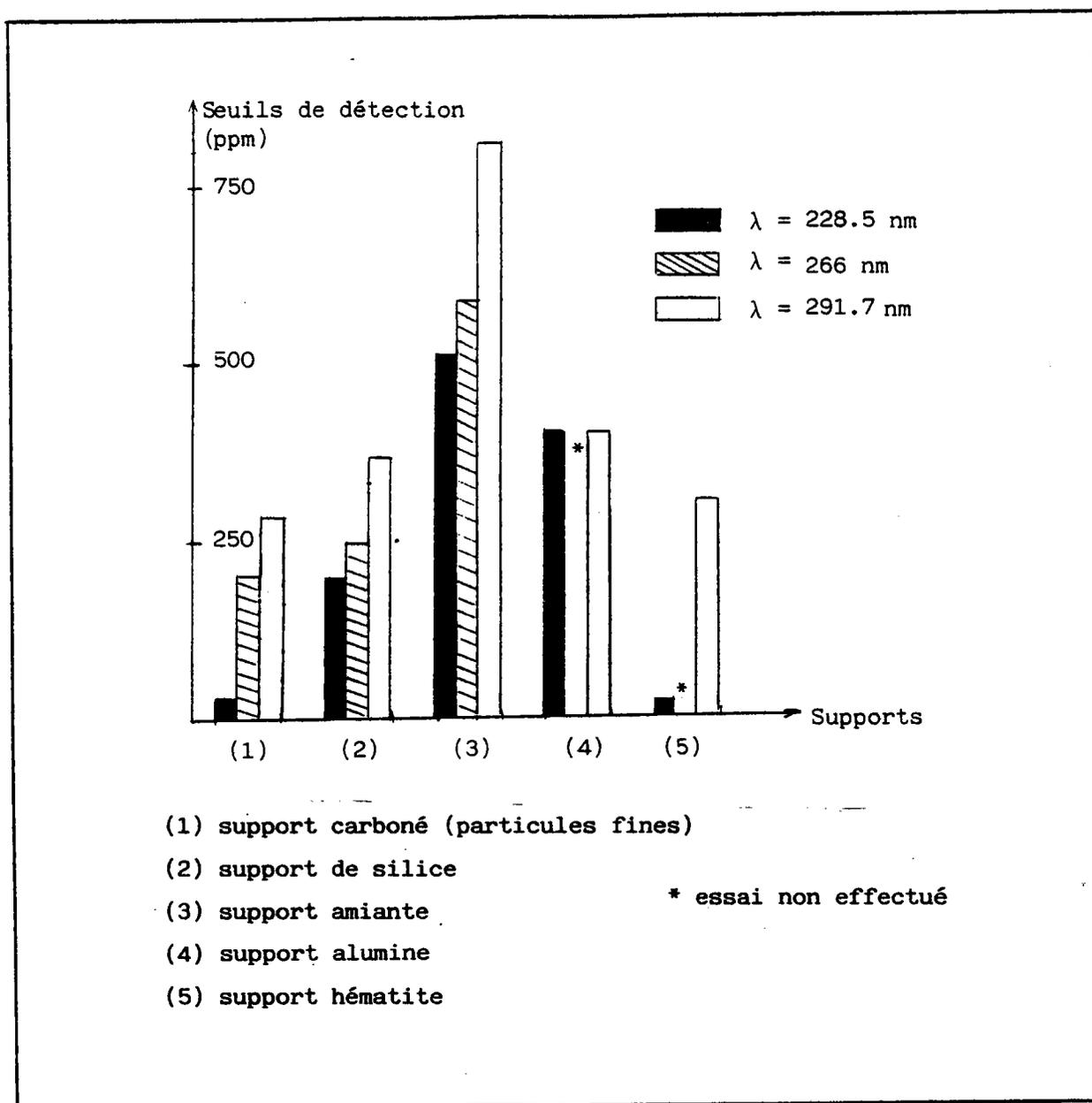
A 228.5 nm, par contre, l'énergie seuil était telle (0.05  $\mu\text{J}$ ) que l'analyse n'induisait pas le moindre déplacement de la particule.

On trouvera ci-après les différentes valeurs de seuil de détection obtenues au cours de cette expérimentation. (Cf Fig. 8 ).



**Figure 8:** Résultats des analyses obtenus lors de l'étude des particules d'hématite.

Les résultats concernant l'analyse des différents standards sont résumés ci-après. (Cf Fig. 9)



**Figure 9** : Récapitulation des différents seuils de détection obtenus lors des diverses analyses explicitées ci-dessus.

L'évolution des seuils de détection s'est avérée fortement dépendante de la longueur d'onde d'irradiation lorsque les particules analysées étaient relativement petites ( $< 3 \mu\text{m}$ ). Ainsi l'analyse in situ à courte longueur d'onde nécessite des conditions énergétiques telles qu'il est possible d'effectuer un grand nombre d'impacts sur les particules très petites sans que ces dernières soient éjectées du film support.

De ce fait, on peut espérer utiliser ce mode d'analyse pour désorber les HAP des particules échantillonnées dans divers environnements. On peut s'attendre à ce que ce mode d'analyse permette dans un premier temps la désorption douce de matière organique adsorbée (analyse à faible énergie) et ensuite la caractérisation minérale\* (à irradiance plus élevée)

\* La faisabilité de la technique LAMMA pour obtenir des "empreintes digitales" de la composition minérale caractéristiques des particules est présentée en annexe II.

On notera que ce sont les supports carbonés et l'hématite qui induisent le mieux la désorption in situ des HAP puisque dans les conditions optimales d'analyse, leurs seuils de détection étaient de l'ordre de 30 ppm. Les valeurs plus élevées obtenues pour l'amiante, la silice et l'alumine sont dans l'état actuel des choses difficilement explicables. A ce propos, une étude concernant les isothermes d'adsorption des HAP sur ces différents supports serait nécessaire, malheureusement, ce type d'étude dépasse le cadre de ce travail.

Puisque les particules de couleur foncée (carbone, hématite) testées ont des seuils de détection moindres que ceux des particules blanches (silice, alumine, amiante), on peut aussi imaginer que les différences de seuil de détection observées soient liées aux coefficients de réflexion des différents types de particules (efficacité du faisceau laser)

° Comparaison analyse LAMMA in situ/extraction classique - CPG /132/

Afin de situer la performance de la désorption laser à courte longueur d'onde, nous avons comparé les résultats issus de l'analyse LAMMA de particules dopées à 400 ppm d'HAP avec ceux obtenus par analyse classique de ces derniers. Les résultats sont présentés ci-après. (Cf Fig. 10)

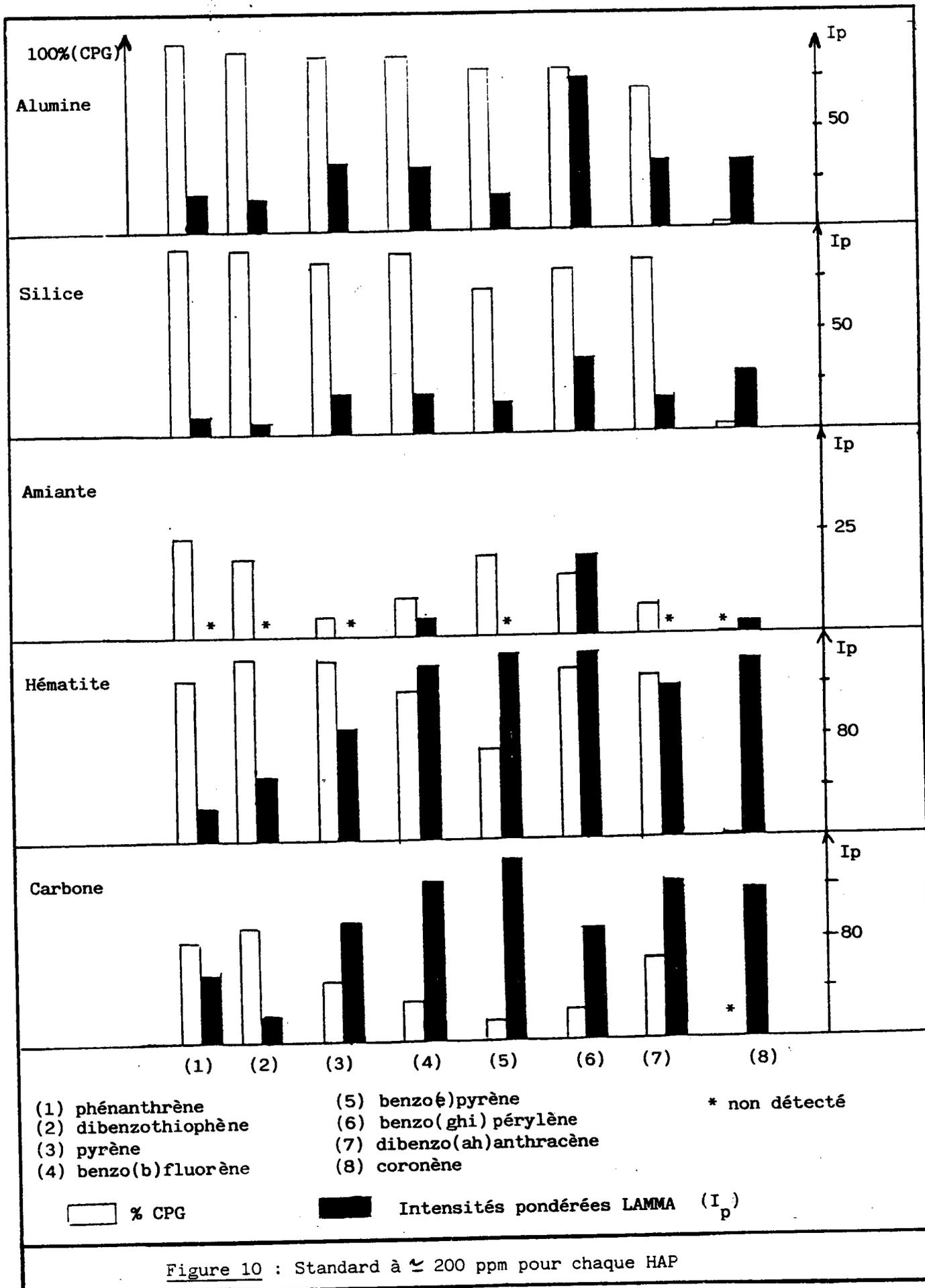


Figure 10 : Standard à  $\approx 200$  ppm pour chaque HAP

Remarques :

- Le dosage des HAP par CPG présenté ici s'est effectué (pour des raisons d'homogénéité de résultats) suivant un protocole classique faisant appel à une étape préalable de désorption de la matière organique par le toluène en présence d'ultrasons.
- Les intensités pondérées LAMMA obtenues tiennent compte à la fois de l'intensité moyenne obtenue lors de l'analyse in situ ainsi que de la reproductibilité des analyses :

$$I_{\text{pondérée}} = I \cdot \frac{\text{nombre d'impacts efficace}^*}{\text{nombre d'impacts total}} \quad I : I \text{ moyen}$$

s = 0.2 avec  
préamplificateur

Comme nous l'avons déjà remarqué au cours d'autres expérimentations /88/92/, il est fondamental de tenir compte de ces deux paramètres pour donner une image globale de l'analyse (Cette opération est à proscrire lorsque l'on étudie une zone particulière d'une particule).

Les résultats obtenus sont assez significatifs en ce qui concerne deux points particuliers :

- La désorption laser in situ est beaucoup plus efficace que le protocole classique d'analyse (extraction par toluène + ultrasons, dosage (CPG) pour la détection des produits lourds. Ceci est vraisemblablement dû à ce que le rendement d'extraction par voie classique diminue avec l'augmentation de masses moléculaires des composés extractibles d'une part (problème de solubilité) et d'autre part à l'efficacité de la chromatographie en phase gazeuse vis à vis des produits lourds. Pour la microsonde LAMMA, c'est au contraire les produits légers qui ne peuvent être facilement mis en évidence. Ces derniers se désorbent certainement plus rapidement lors de la mise sous vide de la chambre d'échantillonnage ( $10^{-6}$  torr)
- L'efficacité de la désorption laser des HAP en fonction des différents supports est différente de celle de l'extraction par voie classique.

Ainsi il semble que les supports minéraux soient plus adaptés à la mise en évidence d'HAP adsorbés par voie classique (silice, alumine en particulier) tandis que les supports carbonés sont plus adaptés à la désorption laser.

\* Un impact est considéré efficace si l'on obtient le pic de masse recherché.

L'amiante quant à lui semble adsorber les HAP si fortement que ni la désorption laser, ni l'extraction par voie classique ne soient aisées ( bien que ce support soit composé de silice). Ainsi il est impossible de mettre en évidence les HAP adsorbés, si le taux est inférieur à 600 ppm.

A l'heure actuelle, nous manquons d'élément pour donner une explication entièrement satisfaisante à ce phénomène.

### 5. Analyse d'échantillons réels.

#### a) Etude de la désorption laser, à courte longueur d'onde, d'HAP issus d'une masse de bouchage /95/

##### Description succincte de l'échantillon et son utilisation:

La masse de bouchage est un produit dont le rôle est d'obturer le trou de coulée pendant l'élaboration de la fonte dans un haut fourneau (ou de l'acier dans un four électrique). Elle est généralement composée de 70 à 85 % de minéraux lui conférant certaines propriétés mécaniques et thermiques particulières et de 15 à 30 % de matière organique liante pouvant influencer sur la vitesse de durcissement.

Les minéraux comprennent 15 à 30 % d'argile, 30 à 40 % de réfractaire (corindon, magnésie,...) et de 10 à 25 % de matériaux hautement carbonés (coke graphite,...). Le liant organique est formé d'un dérivé hydrocarboné (houillier ou pétrolier) et quelquefois de résines thermostables. Après obturation du trou de coulée par injection de la masse de bouchage au travers du canon de la "boucheuse" elle est maintenue un certain temps, puis retirée.

Au cours de cette opération, il est fréquent qu'une quantité non négligeable de masse tombe dans la rigole (évacuation de la fonte) encore chaude et s'y consume.

##### Nuisances induites par l'utilisation des masses de bouchage.

Elles découlent logiquement de la formulation de la masse de bouchage ( qui est en partie composée de produits hydrocarbonés contenant des hydrocarbures aromatiques polycycliques dont certains sont connus comme étant fortement cancérigènes), et des températures mises en jeu au cours d'un cycle qui permettent non seulement la distillation et le passage dans l'atmosphère des HAP préexistants dans la masse, mais aussi la formation de ces derniers. De ce fait, pour la sécurité des personnels, un contrôle rigoureux d'hygiène du travail est appliqué à ces postes particuliers de travail.

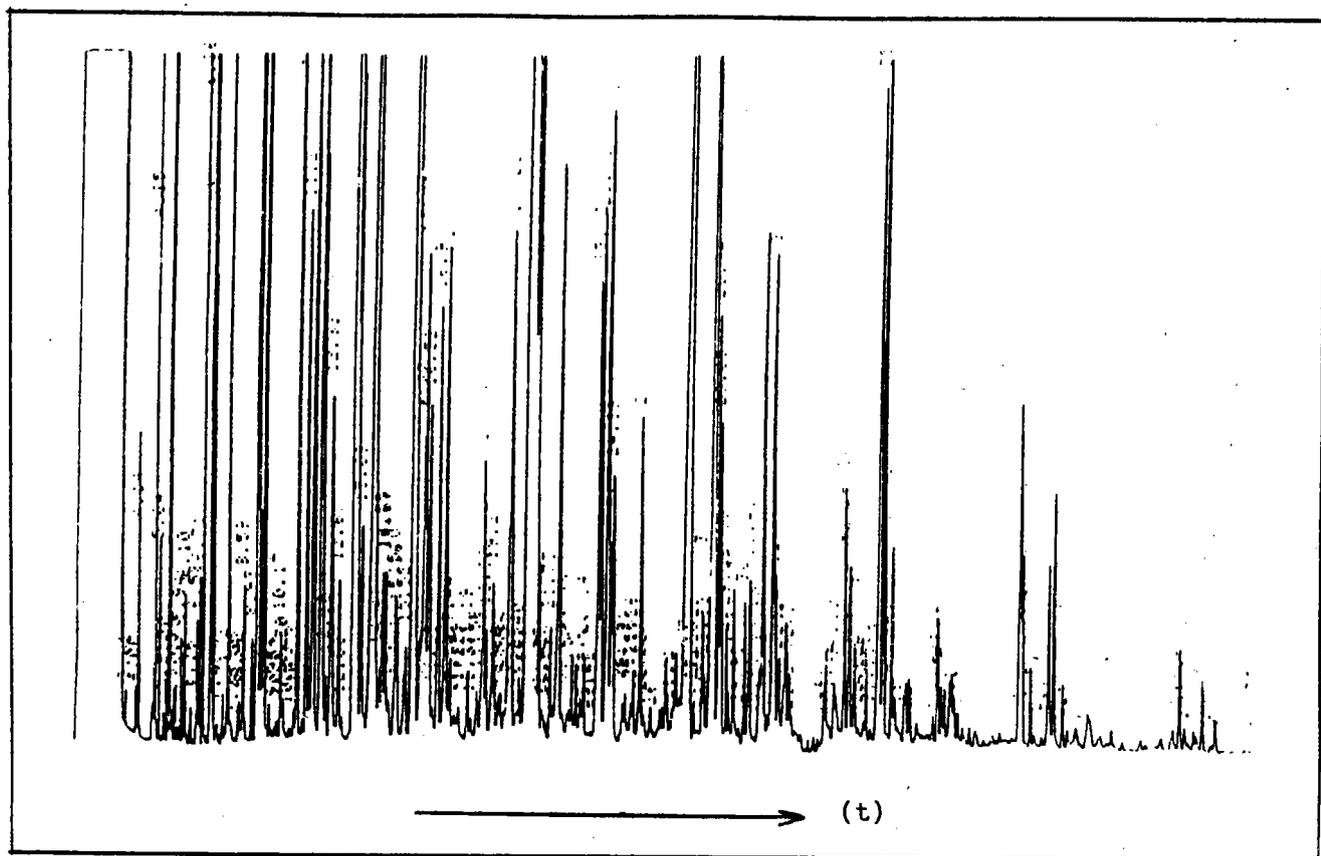
Généralement, le contrôle des nuisances découlant de l'utilisation des masses de bouchage se fait en deux temps.

En premier lieu, une analyse chromatographique des produits extractibles par solvant est effectuée. (extraction suivant des normes pré-établies).

Dans un deuxième temps, des prélèvements de particules en suspension dans l'atmosphère des postes de travail sont effectués et donnent lieu à dosages.

Les résultats obtenus sont alors déterminants pour le choix des masses de bouchage.

Afin de tester la faisabilité du protocole d'analyse des HAP in situ mis en oeuvre et présenté précédemment, nous avons étudié des particules issues d'une masse de bouchage (peu usitée puisque très chargée en HAP) et comparé nos résultats à une analyse classique obtenue par CPG couplée à un détecteur FID (Cf Fig. 11, tableau I, /95/).



Pour des raisons de clarté, les pics reconnus n'ont pas été stipulés.  
Figure 11 : Chromatogramme de la masse de bouchage considérée

composés identifiés*** et n° correspondant ( )	masses molaires	concentrations en µg/g
(1) Benzo(a)pyrène	252	370
(2) Dibenzo(ah)anthracène	278	100
(3) Benzo(b,j)fluoranthène	226	520
(4) Benzo(k)fluoranthène	226	200
(5) Benzo(a)anthracène	228	360
(6) Chrysène	228	1030
(7) Indéno(1,2,3,cd) pyrène	276	170
(8) Pyrène	202	138
(9) Benzo(ghi)pérylène	276	160
(10) Fluorène	166	1760
(11) Phénanthrène	178	3220
(12) Anthracène	178	550
(13) Fluoranthène	202	1230
(14) Naphtalène	128	2580
(15) Acénaphtylène	152	220
(16) Acénaphtène	154	1240

Activité carcinogène crmissantg\*\*

**Tableau I** : Description des concentrations obtenues par CPG\*

\* Ces données sont issues du L.E.C.E.S. /95/

Le protocole analytique utilisé était dans ce cas le suivant :

- extraction ultra sonique des HAP par le cyclohexane
- centrifugation à 5000 tr mn<sup>-1</sup>
- conditionnement de l'échantillon pour le dosage par CPG sur colonne capillaire (FID - Méthode d'étalonnage externe)

\*\* Cf Annexe I

\*\*\* Le choix des composés à doser suit les normes préconisées par l'EPA (Environmental Protection Agency)

Afin de confirmer la présence des HAP détectés et caractérisés uniquement par leurs temps de rétention, et de s'affranchir ainsi des problèmes d'interférence éventuellement induits par la non purification préalable des échantillons avant chromatographie, nous avons effectué un contrôle GC/MS.

Les résultats obtenus ont confirmé la présence de tous les HAP mentionnés dans le tableau précédent.

#### Description des résultats d'analyse in situ LAMMA

Quelques milligrammes de masses de bouchage ont été dans un premier temps déposés sur des grilles "support" préalablement recouvertes d'un film polymère Formvar.

Une centaine d'impacts laser ( $\lambda = 228 \text{ nm}$ ,  $E \approx 0.05 \text{ } \mu\text{J}$ ) a alors été effectuée sur le bord d'un certain nombre de particules. Dans chaque cas où la présence d'HAP a été mise en évidence, une analyse à plus haute énergie a été menée afin de caractériser le support qui était, du reste, toujours carboné. Lors de cette série d'analyses, aucune corrélation du type "taille des particule - taux d'HAP détectés" n'a pu être obtenue.

On trouvera ci-après quelques spectres LAMMA obtenus lors de cette étude (Figure 12).

Les différents résultats obtenus (tableau II) sont regroupés sous la forme de deux spectres de masse moyens.

Le premier (Figure 13a) représente la distribution en pourcentage des intensités pondérées LAMMA (Cf tableau II, 3ème ligne).

Le deuxième (Figure 13b) représente la distribution en pourcentage des concentrations du composé de masse donnée (Cf Tableau II, 5ème ligne).

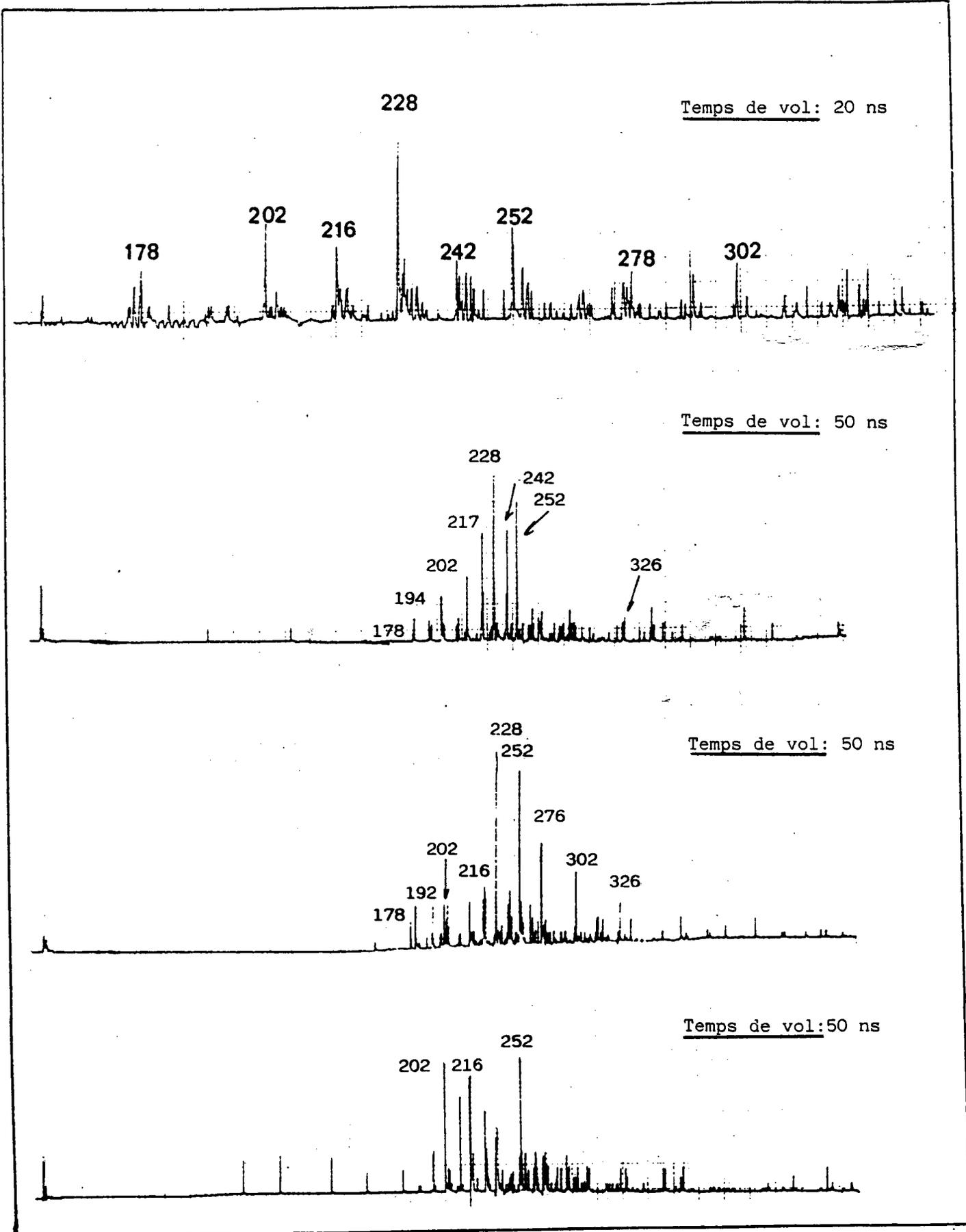


Figure 12: Spectres "type" de masse de bouchage.

m/z	152	155	167	168	178	179	180	192	202	203	206	216	217	221	227	228	242	252	266	276	278	302	326
I pondérée LAMMA (a)	5.3	3.8	17	13.5	107	13.5	26	24	110	13.5	13.5	53	53	26	26	120	13.5	135	13.5	39	26	34	19
% LAMMA (b)	0.55	0.4	1.8	1.4	11	1.4	2.7	2.2	11.3	1.4	1.4	5.5	5.5	2.7	2.7	12.4	1.4	14	1.4	4	2.7	3.5	2
conc. CPG (c) (#)	220(15)	/	/	/	(11+12) 3770	/	/	/	(13+8) 1368	/	/	/	/	/	/	(5+6) 1390	/	(1) 370	/	(7+9) 330	2 100	/	/
% CPG (d)	1.6	/	/	/	27.2	/	/	/	10	/	/	/	/	/	/	10	/	2.6	/	2.4	0.7	/	/

(a) : le calcul de l'intensité pondérée est présenté en annexe II.

(b) : % de l'intensité pondérée (Cf Annexe II).

(c) : les concentrations figurées ici sont exprimées en µg/g et correspondent au composé noté entre parenthèse (Cf tableau I).

Dans le cas des composés isobares, nous avons fait la somme des concentrations.

(d) : % de la masse totale détectée par CPG

Tableau II : résultats d'analyses LAMMA et CPG de particules de masse de bouchage.

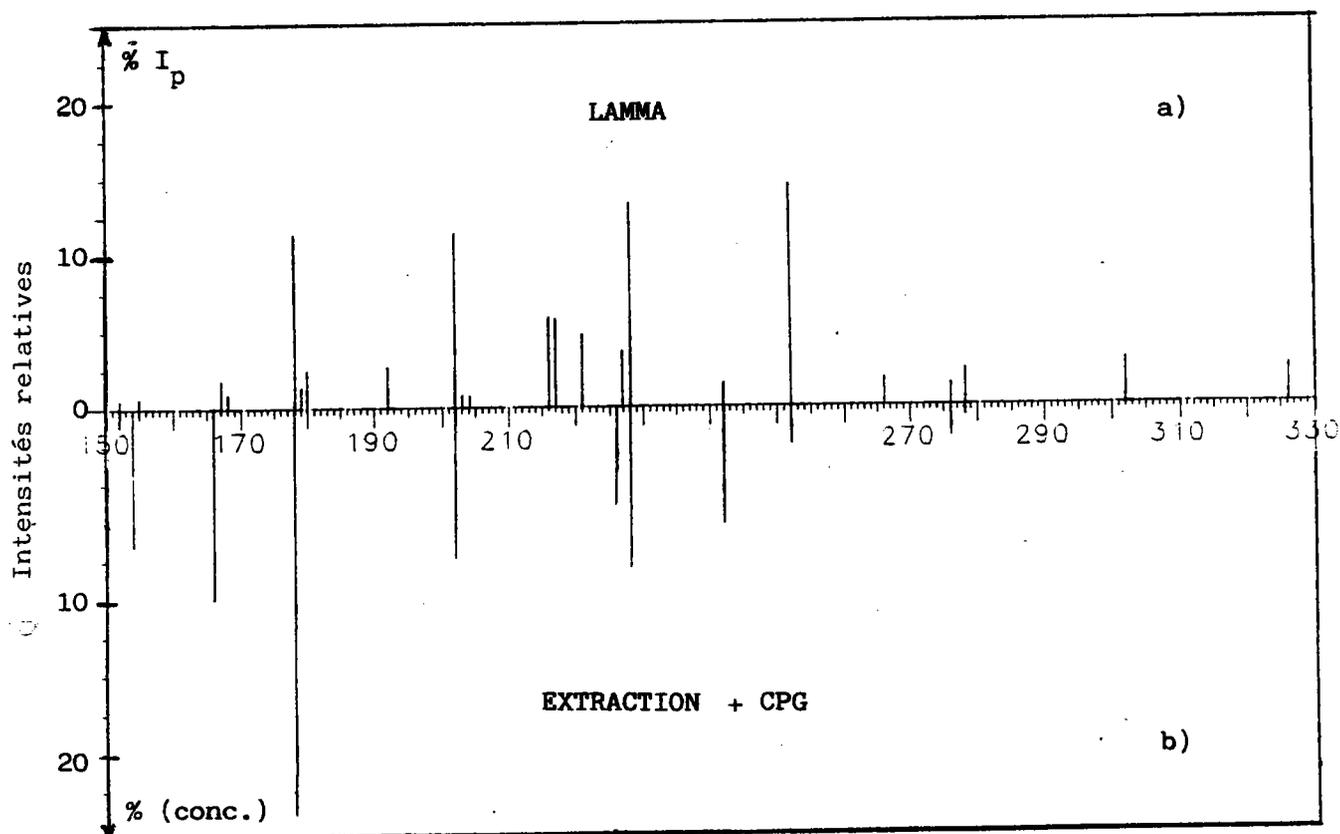


Figure 13: Spectres moyens d'analyses de particules de masse de bouchage.

On notera que les produits ci-dessous n'ont pas été détectés lors des analyses LAMMA.

m/z	128	154	166	226
concentrations :	2580	1240	1760	720
produits :	(14)	(16)	(20)	(3+4)
%	18.8	8.9	12.6	5.2

Pour les deux premiers composés (128 et 154 uma), de par leurs tensions de vapeur, ce fait n'est pas très surprenant (désorption probable lors de la mise sous vide de la chambre d'échantillonnage).

Par contre, pour les deux derniers composés (166 et 226 uma), ce fait anormal n'a pas encore pu être expliqué.

Bien que la forme sous laquelle a été étudié cet échantillon soit différente puisque dans un cas l'analyse porte directement sur des particules (LAMMA) alors que dans l'autre cas, l'analyse nécessite une étape d'extraction préalable, certaines similitudes quant aux produits détectés peuvent être remarquées.

De par les résultats obtenus, notre technique apparaît être adaptée à ce type d'étude, et semble beaucoup plus performante que le protocole classique (extraction + CPG) vis à vis de la mise en évidence des composés de masse moléculaire relativement élevée.

Nota: Cette remarque conforte les résultats présentés précédemment lors de l'étude des échantillons standards. (Fig. 10)

Remarque : L'analyse à froid de ces masses de bouchage ne représente pas leur toxicité potentielle réelle puisque ces dernières peuvent subir des modifications physiques classiques lorsqu'elles sont portées à des températures importantes.

Cependant ce type d'étude peut être fondamental lors de la recherche d'éventuels composés "traceurs". Dans ce contexte, il aurait été intéressant d'étudier des particules échantillonnées à proximité des points où sont utilisées des masses de bouchage et de voir l'évolution de la répartition des HAP.

Malheureusement, pour des questions de temps, ce genre d'expérimentation n'a pu être conduit ici.

Après avoir étudié un échantillon riche en HAP, nous allons démontrer la faisabilité de notre protocole dans le cas où les particules échantillonnées sont prélevées dans l'environnement. (taux d'HAP beaucoup plus faibles).

#### b) Etude de particules d'environnement échantillonnées à proximité de cokeries

Au cours de ce paragraphe, nous présenterons l'analyse de particules échantillonnées à 950 mètres d'une cokerie A (échantillon A) d'une part, et l'analyse de particules échantillonnées à 2 500 mètres d'une cokerie B (échantillon B) d'autre part.

Quelques spectres LAMMA typiques, obtenus lors de l'analyse de l'échantillon A sont présentés en figure 14.

Les résultats de ces différentes analyses ( effectuées suivant le même protocole que précédemment ), reportés dans le tableau III, sont résumés sous forme de spectres moyens (Fig.15).

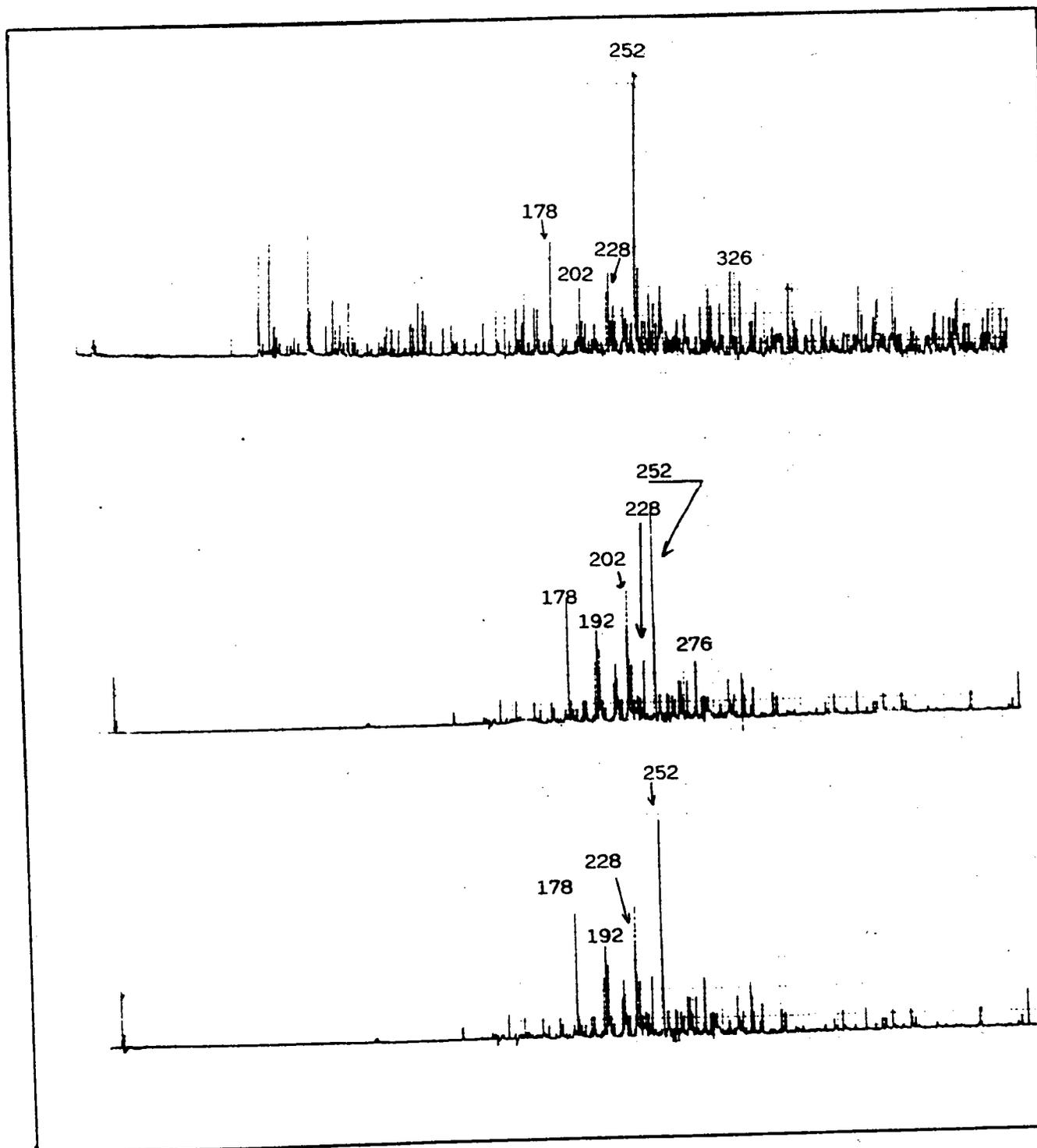


Figure 14: Spectres "type" obtenus lors de l'analyse de l'échantillon A  
Temps de vol 50 ns.

	m/z	178	188	198	202	216	222	226	228	229	237	239	240
Echantillon A	I pondérée LAMMA (a)	0.17	0.9	0.9	5.1	0.3	/	/	8.5	0.9	/	/	/
	% LAMMA (b)	0.2	1	1	6	3.8	/	/	10	1	/	/	/
	conc. CPG (c)	/	/	/	14.5	24.5	/	/	/	/	/	/	/
	% CPG (d)	/	/	/	10.2	17	/	/	/	/	/	/	/
Echantillon B	I pondérée LAMMA (a)	/	/	/	0.5	0.7	0.6	1	1	0.6	1	0.9	/
	% LAMMA (b)	/	/	/	0.4	0.6	0.5	1.2	1.2	0.5	1.2	1	/
	conc. CPG (c)	32.3	/	/	32.3	20.6	/	/	/	/	/	/	/
	% CPG (d)	6	/	/	6	4	/	/	/	/	/	/	/

Tableau III : résultats d'analyses de particules prélevées à proximité de cokeries.  
(m/z 178 - 240 uma).

(a), (b), (c), (d) : voir tableau II

m/z		242	252	263	264	265	266	276	278	288
Echantillon A	I pondérée LAMMA (a)	3.6	15.2	/	3.6	/	/	30.4	1.7	/
	% LAMMA (b)	4	17	/	4	/	/	34	2	/
	conc. CPG (c)	/	102	/	/	/	/	/	/	/
	% CPG (d)	/	72.8	/	/	/	/	/	/	/
Echantillon B	I pondérée LAMMA (a)	0.9	15	1.7	/	1.6	1.6	21	0.7	1.7
	% LAMMA (b)	1	12.3	1.4	/	1.3	1.3	17.2	0.2	1.4
	conc. CPG (c)	/	/	265	/	/	/	165	/	/
	% CPG (d)	/	/	49.1	/	/	/	30.6	/	/

Tableau III: Suite (m/z 242 - 288 uma).

m/z		290	292	300	302	316	326	340	342	346	350	
Echantillon A	I pondérée LAMMA (a)	/	0.9	1.8	5.1	/	6	/	/	/	/	$\Sigma = 85$
	% LAMMA (b)	/	1	2	6	/	1	/	/	/	/	
	conc. CPG (c) °	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	$\Sigma = 141$
	% CPG (d)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
Echantillon B	I pondérée LAMMA (a)	0.7	2.1	5	24.3	1.5	18.2	1	0.7	0.8	2.4	$\Sigma = 107.2$
	% LAMMA (b)	0.6	1.7	4.1	20	1.2	18.5	1.2	0.6	0.6	1.9	
	conc. CPG (c)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	$\Sigma = 515.2$
	% CPG (d)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	

Tableau III: Suite et fin (m/z 290 - 350 uma).

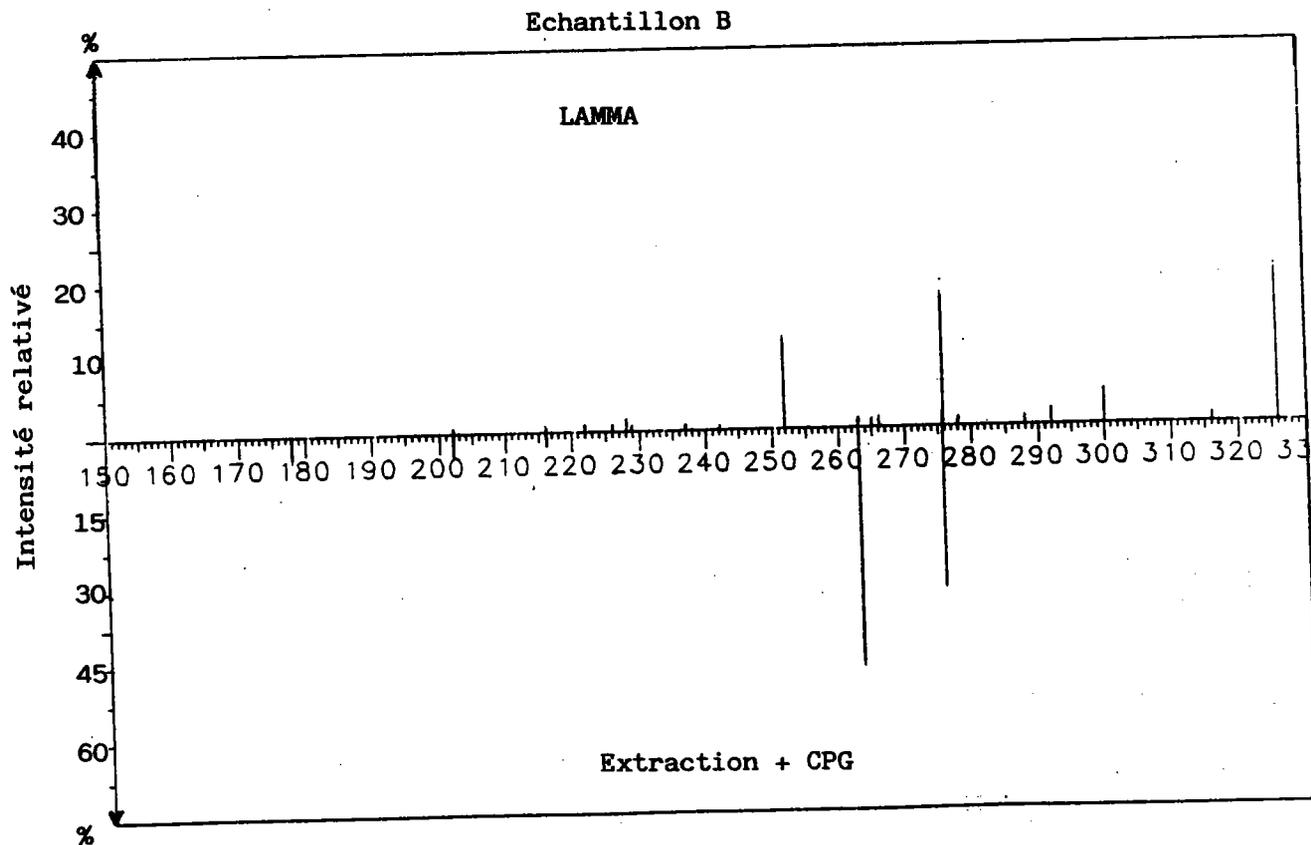
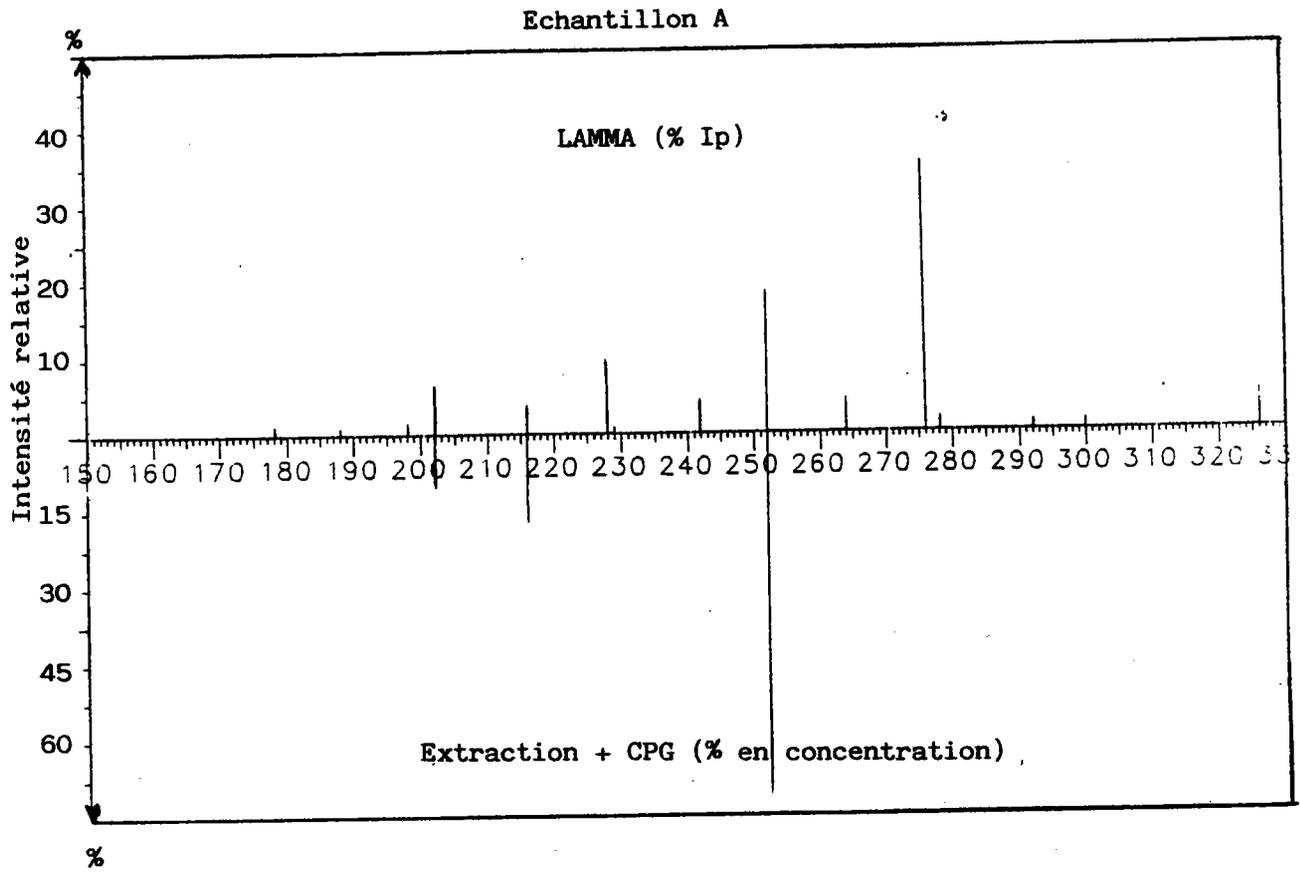


Figure 15: Spectres moyens des échantillons A et B.

Dans le cas des échantillons A et B, la détection des HAP n'a pu se faire que lorsque les analyses portaient sur des particules de tailles relativement importantes (5 à 10  $\mu\text{m}$ ). De ce fait, il semble que les taux d'HAP adsorbés sur des particules très fines ( $< 3 \mu\text{m}$ ) soient inférieurs à nos seuils de détection (vraisemblablement proche de 20 - 30 ppm lors de cette série d'analyse (Cf ci-dessous : support carboné).

Dans le cas de l'analyse de l'échantillon A, les HAP n'ont pu être détectés que sur des particules carbonées, et ce, malgré la présence d'autres types de particules (composées de silice en particulier) au sein de l'échantillon.

Cette remarque vaut aussi pour l'échantillon B, cependant une quantité notable de sodium et de potassium a pu, en outre, être mise en évidence lors de la détection des HAP.

(Nota : références exactes de l'échantillon B : site ~~#~~ 2 - semaine 23).

Dans tous les cas, aucune trace de fer, zinc ou autres métaux n'a pu être simultanément détectée avec les HAP lors de nos expérimentations.

On remarquera, que là aussi, la désorption laser se veut plus performante que le protocole classique lors de l'étude des composés de hautes masses moléculaires (Cf Fig. 15).

En outre, on pourra remarquer que la somme des intensités pondérées de ces deux échantillons (échantillon A : 85 ; échantillon B : 107.2) sont quelque peu différentes. Contrairement à ce que l'on pouvait attendre lors de l'analyse de l'échantillon B (2 500 m), celui-ci s'avère le plus chargé en HAP.

Cependant, les sites étudiés sont tout à fait différents et de plus, l'analyse classique est en accord avec cette remarque (échantillon A -somme des concentrations- : 141.0  $\mu\text{g/g}$  ; échantillon B : 515.2  $\mu\text{g/g}$ )

A ce propos, on se réfèrera au tableau III. Au regard de la figure 15, on notera que lors de l'analyse de l'échantillon B, un plus grand nombre d'HAP a pu être détecté. Cependant, comme pour l'échantillon A, les HAP majoritaires étaient ceux correspondant aux masses molaires : 252 uma,

276 uma et 326 uma.

La différenciation entre les différents isomères n'a pas pu être obtenue vu la faible sélectivité de notre technique vis à vis des HAP.

On notera que l'échantillon A comporte une quantité négligeable de composés de masses moléculaires supérieures ou égales à 300.

Sachant que  $m/z = 300$  peut être attribué au coronène, et que celui-ci est connu pour être préférentiellement issu des pots d'échappement des automobiles, ce résultat est cohérent puisque l'échantillon A a été prélevé à 850 m d'une cokerie, alors que le site de B était beaucoup plus éloigné (2 500 m).

### C - CONCLUSION

Les analyses à très courtes longueurs d'onde présentées ci-dessus démontrent la faisabilité de notre protocole pour l'obtention de cartographies à la fois organiques et minérales de polluants atmosphériques.

Cependant, de par les valeurs seuils relativement élevées de la mise en évidence d'HAP adsorbés sur certains supports, il semble nécessaire d'être prudent lors de l'exploitation des résultats.

Un travail concernant ce point reste maintenant à faire. De par nos résultats, nous pouvons, par contre, affirmer que la détection des HAP in situ n'a pu se faire que lors de l'analyse de relativement grosses particules, et ce, pour les échantillons A et B.

Cette remarque est particulièrement intéressante lorsque l'on s'intéresse à l'aspect toxicologique des particules échantillonnées.

## P A R T I E I I

CHAPITRE I : PHOTOIONISATION RESONANTEA - INTRODUCTIONB - RAPPEL DES REGLES DE SELECTION - PROBABILITE DE TRANSITIONC - PHOTOIONISATION DES ATOMES EN PHASE GAZEUSE AVEC EFFET DE RESONANCE1. Performances de la technique2. Répertoire des différents mécanismes de photoionisation sélective3. Faisabilité de la technique par quelques exemples d'applicationa) Caractérisation d'états excités de certains atomesb) Contrôle de la fission du californium 252c) Discrimination isobariqued) Application à la datatione) RIS et perte de sélectivitéD - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS PAR LAMMA - RIS1. Etude des effets de résonance sur l'ionisation du cadmium

2. Etude des effets de résonance sur l'ionisation du cuivre

- a) Analyses des effets de pollution
- b) Analyses des coupes semi-fines constituées de divers polymères
- c) Comparaison des rapports d'intensité expérimentaux et théoriques des différentes séries - Cas du cuivre

3. Autres exemples d'effets de résonance : molybdène et erbium

E - CONCLUSION

CHAPITRE II : ASPECTS MECANISTIQUES DE L'INTERACTION LASER-MATIERE EN PHASE SOLIDE

A - INTRODUCTION

B - INTERACTION LASER-SOLIDE A IRRADIANCES ELEVEES ( $10^9 - 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ )

1. Description générale

2. Description des principaux paramètres influant sur l'atomisation des échantillons

- a) Paramètres géométriques des échantillons
- b) Propriétés structurales des échantillons

3. Particularités observées lors de l'analyse d'échantillons avec effet de résonance par LAMMA-R.I.S.

- a) Effet de résonance proprement dite
- b) Différences d'exaltations observées lors de l'analyse de divers types d'échantillons
- c) Effet d'élargissement de la largeur des raies d'exaltation

4. Conclusion

C - INTERACTION LASER-SOLIDE A IRRADIANCES MODEREES ( $10^5-10^8 \text{ W.cm}^{-2}$ )

1. Description générale

2. Résultats expérimentaux

- a) Etude de complexes organométalliques
- b) Etude du 9 nitroanthracène
- c) Etude de l'anthracène
- e) Etude du dibenzothiophène
- d) Désorption des HAP adsorbés sur support

3. Conclusion

C H A P I T R E I

## PHOTOIONISATION RESONANTE

A - INTRODUCTION

Les "perturbations" électromagnétiques induisent généralement (directement ou indirectement) une séparation des charges électriques au niveau des transducteurs photoniques.

Cette séparation de charges peut, dans certains cas, aller jusqu'à l'ionisation de la matière ; on parle alors de photoionisation. En phase gazeuse, ces phénomènes sont bien connus et ont fait l'objet de nombreuses publications. En phase solide par contre, les mécanismes de photoionisation sont beaucoup plus complexes et, ne semblent pas encore complètement élucidés, puisqu'au regard de la littérature, à des résultats identiques, correspondent souvent des interprétations tout à fait contradictoires /96-101/.

Pour notre part, en vue d'améliorer les seuils de détection et de facto, les performances de la technique LAMMA, lors de l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques en particulier, nous avons voulu étudier l'influence de la longueur d'onde sur l'ionisation des solides analysés.

Il nous a semblé alors intéressant, par le biais de nos résultats, d'appréhender les mécanismes de photoionisation en phase solide.

Au cours de ce chapitre, après un bref rappel de la théorie de l'absorption photonique, nous décrirons dans un premier temps les mécanismes relatifs à la photoionisation en phase gazeuse, puis nous présenterons et commenterons les résultats que nous avons obtenus lors de l'irradiation d'échantillons solides.

B - RAPPEL DES REGLES DE SELECTION - PROBABILITE DE TRANSITION /102-104/

Le photon est un quantum d'énergie auquel est associée une onde sinusoidale porteuse d'un champ électromagnétique : champ électromagnétique oscillant.

Pour qu'il puisse y avoir interaction entre un atome et un photon il est nécessaire que la probabilité d'interaction entre l'onde sinusoidale du photon et les ondes stationnaires, décrivant l'état de l'atome, soit non nulle, et que d'autre part, la probabilité d'interaction entre le champ électromagnétique du photon et de l'atome soit, elle aussi, non nulle.

La probabilité d'interaction entre une onde sinusoidale et des fonctions d'onde, fonctions d'état d'un atome, en particulier, est calculée en annexe III.

Nous rappellerons ici la forme de l'équation obtenue ainsi que les commentaires qui s'y greffent.

$$P_{|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) |\langle \psi_j | V | \psi_i \rangle|^2$$

avec V matrice amplitude de la fonction sinusoidale de perturbation ( $\neq 0$ ).

La règle de sélection inhérente à cette équation est alors évidente, puisque pour que  $P_{|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle}$  soit nulle (interaction probable) il faut et il suffit que  $\delta_{(E_j - E_i - \hbar\omega)}$  soit différent de zéro.

Sachant que la fonction de Dirac  $\delta(x)$  est différente de 0 ssi\*  $x = 0$ , la première des règles de sélection est donnée par la relation :

$$\begin{aligned} & \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) \neq 0 \\ \iff & E_j - E_i - \hbar\omega = 0 \\ \iff & E_j - E_i = \hbar\omega \end{aligned}$$

En conclusion, nous pouvons dire qu'il ne pourra y avoir d'interaction entre un atome, ou une molécule (fonctions d'onde stationnaire) et une onde sinusoidale (porteuse du champ électromagnétique d'un photon par exemple) que si l'énergie quantique  $\hbar\omega$  de cette dernière correspond exactement à la différence d'énergie des niveaux  $E_i$  et  $E_j$  du transducteur.

\* si et seulement si.

Les probabilités de transition mises en jeu lors de l'irradiation de la matière sont conditionnées par le type d'interaction considérée. Ainsi la probabilité de transition dipolaire électrique est fonction du moment dipolaire induit lors de l'interaction, la probabilité de transition quadrupolaire électrique est fonction du moment quadrupolaire électrique induit lors de l'interaction...

En comparaison des autres moments induits lors des interactions photons-matière (moments électriques quadrupolaires, moments magnétiques dipolaires...) ce sont les moments dipolaires électriques induits  $\vec{\Delta\mu}$  qui sont les plus importants, et qui de ce fait vont régir en première approximation l'absorption photonique (règles de sélection). Nous rappelons que les équations donnant les différentes probabilités de transition dipolaire électrique, définies par Einstein sont les suivantes :

\* Probabilité d'émission spontanée ( $s^{-1}$ )

$$A \quad |\psi_j\rangle \rightarrow |\psi_i\rangle = A = \frac{64 \pi^4 \nu^3}{3 h c^3} \quad |\langle \psi_j | \vec{\Delta\mu} | \psi_i \rangle|^2$$

\* Probabilité d'émission stimulée et d'absorption

$$F.B \quad |\psi_j\rangle \rightarrow |\psi_i\rangle \quad \text{et} \quad F.B \quad |\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle$$

respectivement où  $F$  représente le flux de photons, ou plus précisément le nombre de photons de fréquence  $\nu_{ij}$  par unité de surface et de temps ( $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) susceptible d'interagir avec la matière.

$$B \quad |\psi_j\rangle \rightarrow |\psi_i\rangle = B \quad |\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle = B = \frac{8 \pi^3}{3 h^2} \quad |\langle \psi_j | \vec{\Delta\mu} | \psi_i \rangle|^2$$

Remarque : L'intensité d'une absorption ou d'une émission est directement liée à la probabilité de transition  $A$  ou  $B$ . Dans ce contexte la notion de section efficace  $\sigma$  de la transition est souvent introduite. Elle est définie comme étant le rapport  $B/F$  :

$$\sigma = \frac{B \hbar \omega}{I} \quad (\text{exprimée en } \text{cm}^{-2} \text{ si l'irradiance } I \text{ est en } \text{W} \cdot \text{cm}^{-2})$$

Comme précédemment, les règles de sélection seront obtenues en recherchant les conditions pour lesquelles ces différentes probabilités sont non nulles. Parmi celles-ci  $\vec{\Delta\mu} \neq 0$  est une condition nécessaire.

Pour les atomes, celle-ci n'est rencontrée que si toutes les règles décrites ci-dessous sont simultanément respectées.

\* Changement de parité de la configuration électronique de l'atome lors de la transition.

(la configuration d'un atome est dite paire si la somme arithmétique des nombres quantiques azimutaux  $l$  des différents électrons est paire ; respectivement impaire)

\*  $\Delta J = \pm 1$  ou 0 (avec la transition de  $J = 0$  à  $J = 0$  non permise)

\*  $\Delta L = \pm 1$  ou 0

\*  $\Delta S = 0$

Nota : La règle  $\Delta S = 0$  n'est pas absolue, puisque celle-ci traduit un couplage spin orbite à part entière ( $\vec{L}, \vec{S}$ ) de type Russel-Saunders valable en réalité pour les atomes légers.

En effet, au fur et à mesure de l'augmentation du numéro atomique, ce couplage tend vers un couplage de type ( $\vec{J}, \vec{J}$ ).

Au niveau moléculaire, les règles de sélection sont également soumises au fait que le moment de transition doit être non nul et au changement de parité entre la fonction d'onde moléculaire  $\psi_i$  de départ et la fonction moléculaire  $\psi_j$  d'arrivée pour un électron donné. /104/

$$\text{Moment de transition} = \langle \theta_i | \theta_j \rangle \langle S_i | S_j \rangle \langle \psi_i | \vec{\Delta} \mu | \psi_j \rangle$$

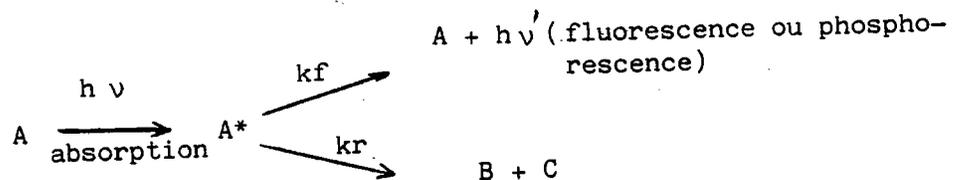
où  $\theta$  est la fonction d'onde vibrationnelle,  $S$  la fonction d'onde de spin et  $\psi$  la fonction d'onde électronique le produit  $\emptyset = \psi.S$  étant la fonction spin-orbite.

De ce fait, chacune des intégrales ci-dessus doit être non nulle pour qu'une transition soit permise :

- $\langle \theta_i | \theta_j \rangle \neq 0$  les fonctions vibrationnelles de départ et d'arrivée doivent se recouvrir (principe de Franck-Condon)
- $\langle S_i | S_j \rangle \neq 0$  Ceci implique qu'au cours du transfert électronique, le spin de l'électron promu ne varie pas. Les transitions singulet  $\rightarrow$  singulet et triplet  $\rightarrow$  triplet

sont permises, alors que les transitions singulet  $\rightarrow$  triplet sont interdites. En effet, les fonctions  $\alpha$  et  $\beta$  sont orthogonales.  $\langle \alpha | \beta \rangle = 0$

La désexcitation des états excités est par ailleurs plus compliquée. En effet, plusieurs processus sont possibles : la relaxation vibrationnelle, les transitions radiatives telles que la fluorescence et la phosphorescence, les transitions non radiatives telles que les conversions internes sans changement de spin entre deux niveaux d'énergie très proches et, les croisements intersystèmes du type "singulet — triplet" qui conduisent en général à la formation de nouveaux composés (réactions photochimiques).



En général, la durée de vie de l'état excité  $\text{A}^*$  dépend de  $k_f$  et de  $k_r$

$$\tau = 1 / (k_r + k_f)$$

Tous ces résultats ne sont valables que dans le cas où le flux d'énergie radiative en interaction avec l'atome (ou la molécule) est relativement faible, puisqu'ils découlent de la théorie de Maxwell pour laquelle les moments dipolaires induits (liés à la susceptibilité électrique  $\chi$  du matériau) sont considérés comme fonctions simples de  $\omega$ .

Lorsque le flux d'énergie radiative augmente, son champ électrique est capable de polariser le matériau et, d'affecter ainsi sa susceptibilité  $\chi$  s'exprimant alors sous forme tensorielle plus ou moins complexe.

Dans ce cas, la matière réagit d'une façon dite non linéaire et ce, avec des règles de sélection, et des probabilités de transition tout à fait particulières.

La combinaison de ces différents modes d'interaction photon-matière (optique linéaire ou non) a d'ores et déjà permis d'obtenir une méthode de photoionisation sélective en phase gazeuse par un choix de longueur d'onde d'irradiation idoine ; on parle alors de photoionisation avec effet de résonance.

## C - PHOTOIONISATION DES ATOMES EN PHASE GAZEUSE AVEC EFFET DE RESONANCE

Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses études ont été consacrées aux applications possibles de l'ionisation avec effet de résonance en phase gazeuse dont l'appellation usuelle est R.I.S, conformément à sa nomenclature anglosaxonne : "Resonance Ionization Spectroscopy". /105-118/

On mentionnera en particulier le dépôt d'un brevet français /106/ concernant l'application de la R.I.S. à l'enrichissement de l'uranium.

L'essor relativement récent de cette technique est dû, d'une part au développement des lasers accordables en longueur d'onde (qui permettent l'obtention de flux de photons intenses d'énergie donnée dans une gamme allant de 1.4 eV à 6.9 eV) et, d'autre part, aux travaux de Hurst et Coll. qui ont répertorié et décrit les mécanismes nécessaires à la photoionisation sélective de pratiquement tous les éléments (à partir des états fondamentaux) du tableau périodique. Seuls le fluor et les gaz rares sont difficilement photoionisables à partir des états fondamentaux, vu leur haut potentiel d'ionisation. Toutefois, récemment Hurst et Coll. ont obtenu la photoionisation sélective par un processus à trois photons d'atomes de krypton à partir de leurs états fondamentaux, en utilisant une cellule à effet Raman diffusant des photons de 10.6 eV (116.5 nm). /120/

### 1. Performances de la technique

Les performances reportées par les auteurs semblent tout à fait impressionnantes, puisqu'ils présentent l'ionisation par R.I.S. et la détection d'un seul ion, obtenu à partir d'un seul atome de configuration électronique, préalablement choisi sans que les  $10^{19}$  atomes environnants (dans des états quantiques différents) ne soient excités ou ionisés (Cf conditions de saturation précisées en Annexe IV). A ce point, la R.I.S. ne semble limitée que par la linéarité et la sensibilité des détecteurs d'ions, qui, du reste, peuvent donner d'excellents résultats pour certains atomes.

Remarque : Les gaz rares sont généralement photoionisés à partir d'états excités métastables choisis.

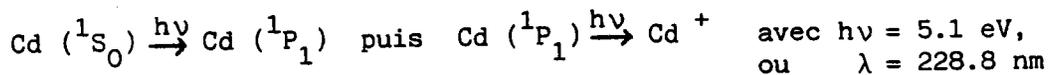
## 2. Répertoire des différents mécanismes de photoionisation sélective

Hurst et Coll./105/ ont proposé cinq schémas de base pour obtenir la photoionisation sélective de tous les atomes (atomisés) du tableau périodique à basse pression ou à pression atmosphérique (sauf F, He, Ne, Ar) (Cf remarque précédente)

La complexité des schémas dépend d'une part du potentiel d'ionisation de l'atome choisi, de la position relative des différents états excités métastables intermédiaires et, d'autre part, du degré de sélectivité recherché qui dans son cas est maximum.

Par exemple, Hurst et Coll./105/ ont préconisé un protocole particulier pour obtenir la photoionisation du cadmium avec une très grande sélectivité :

Absorption simultanée de deux photons de 1.9 eV chacun, suivie de l'absorption successive de deux autres photons de 2.8 eV chacun. Cependant, l'absorption "résonante" successive de deux photons de 5.1 eV est également suffisante pour ioniser cet atome (potentiel d'ionisation 9 eV) selon le processus suivant :



Mais dans ce domaine de longueur d'onde (ultra violet), un grand nombre d'atomes possèdent souvent des sections efficaces de transition non négligeables, néfastes bien entendu à la sélectivité de la technique (Le rayonnement à 228.8 nm est par exemple très fortement absorbé par l'arsenic, antimoine et le tantale - On parle d'interférences spectrales) /119/

### a) Description des schémas de base et nomenclature

Les cinq schémas de base permettant d'obtenir le maximum de sélectivité lors de la photoionisation sont figurés ci-après.

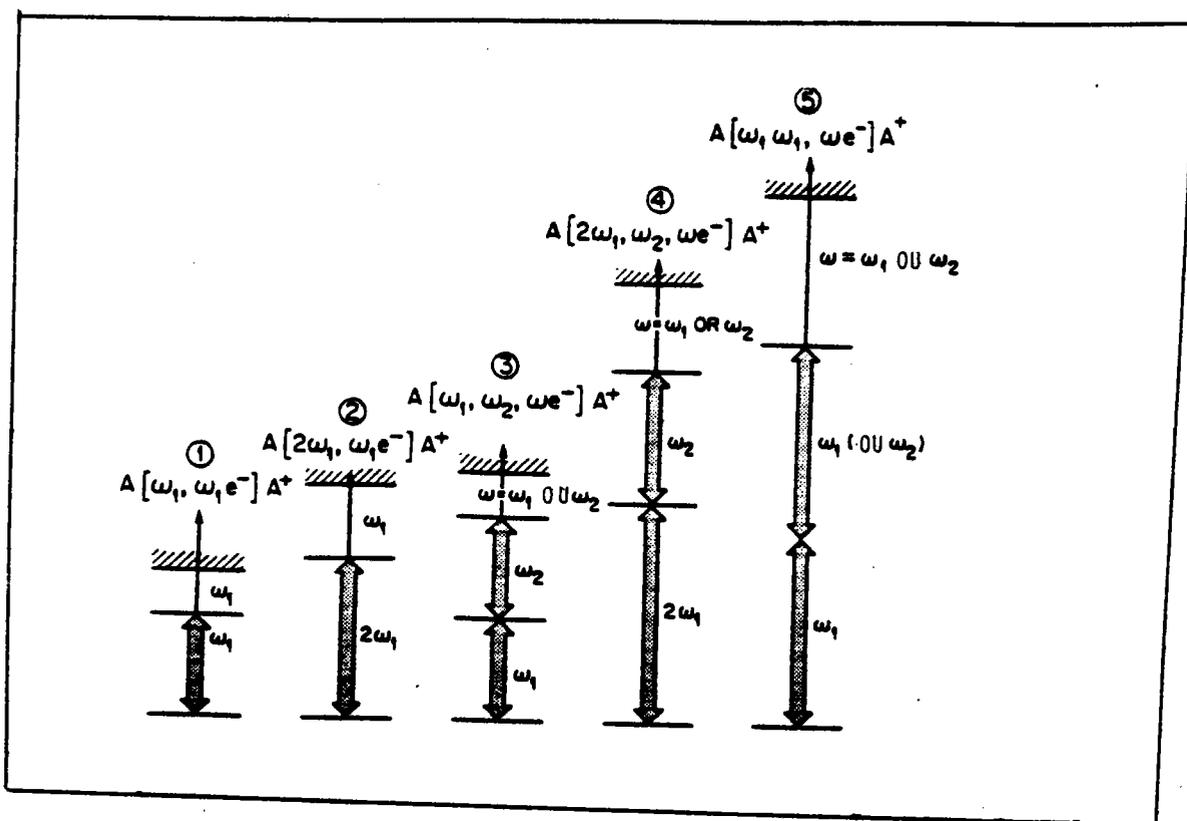
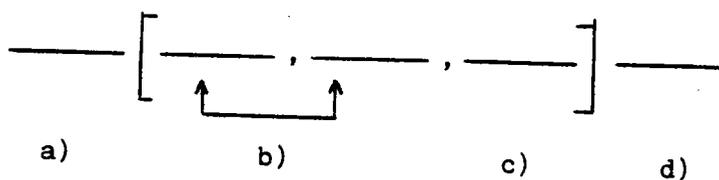


Figure 16: Schémas de base de photoionisation sélective

Une convention d'écriture permet de regrouper tous ces schémas en une seule écriture très simple :



- a) symbole chimique de l'atome
- b) fréquence(s) des photons nécessaire(s) à l'excitation de l'atome, avant son ionisation
- c) étape de l'éjection de l'électron
- d) symbole chimique de l'ion formé

Remarque : Les symboles  $\nu_i$  ou  $\omega_i$  sont précédés du nombre de photons absorbés simultanément durant la transition.

Ainsi l'écriture peu pratique utilisée précédemment pour décrire la photoionisation du cadmium devient :

$\text{Cd} (2 \omega_1, \omega_2, \omega_2 e^-) \text{Cd}^+$  Schéma # 4 confer ci-dessus avec:

$\hbar \omega_1 = 1.9 \text{ eV}$  et  $\hbar \omega_2 = 2.8 \text{ eV}$ .

Ce formalisme d'écriture peut être également utilisé dans le cas où l'étape de l'ionisation proprement dite n'est pas provoquée par des photons :

- \* cas où un champ électrique  $\vec{E}$  induit l'éjection de l'électron d'un atome A :  $A (\omega_1, \omega_2 \vec{E} e^-) A^+$
- \* cas où l'ionisation s'effectue par self-collision :  $A (\omega_1, \omega_2 Ae^-) A^+$   
ou encore :  $A (\omega_1, \omega_2 Ae^-) A_2^+$
- \* cas où l'ionisation est induite par collision avec un atome B :  
 $A (\omega_1, \omega_2 Be^-) A^+$
- \* cas où l'ionisation est induite par collision avec transfert de charge (type Penning) :  $A (\omega_1, \omega_2 Me^-) M^+$

Cette liste n'est pas exhaustive, mais les principaux mécanismes d'ionisation sont mentionnés ici. Pour chaque élément de la table périodique, Hurst/105/a préconisé le schéma permettant d'obtenir une photoionisation la plus sélective possible.

b) Tableau périodique

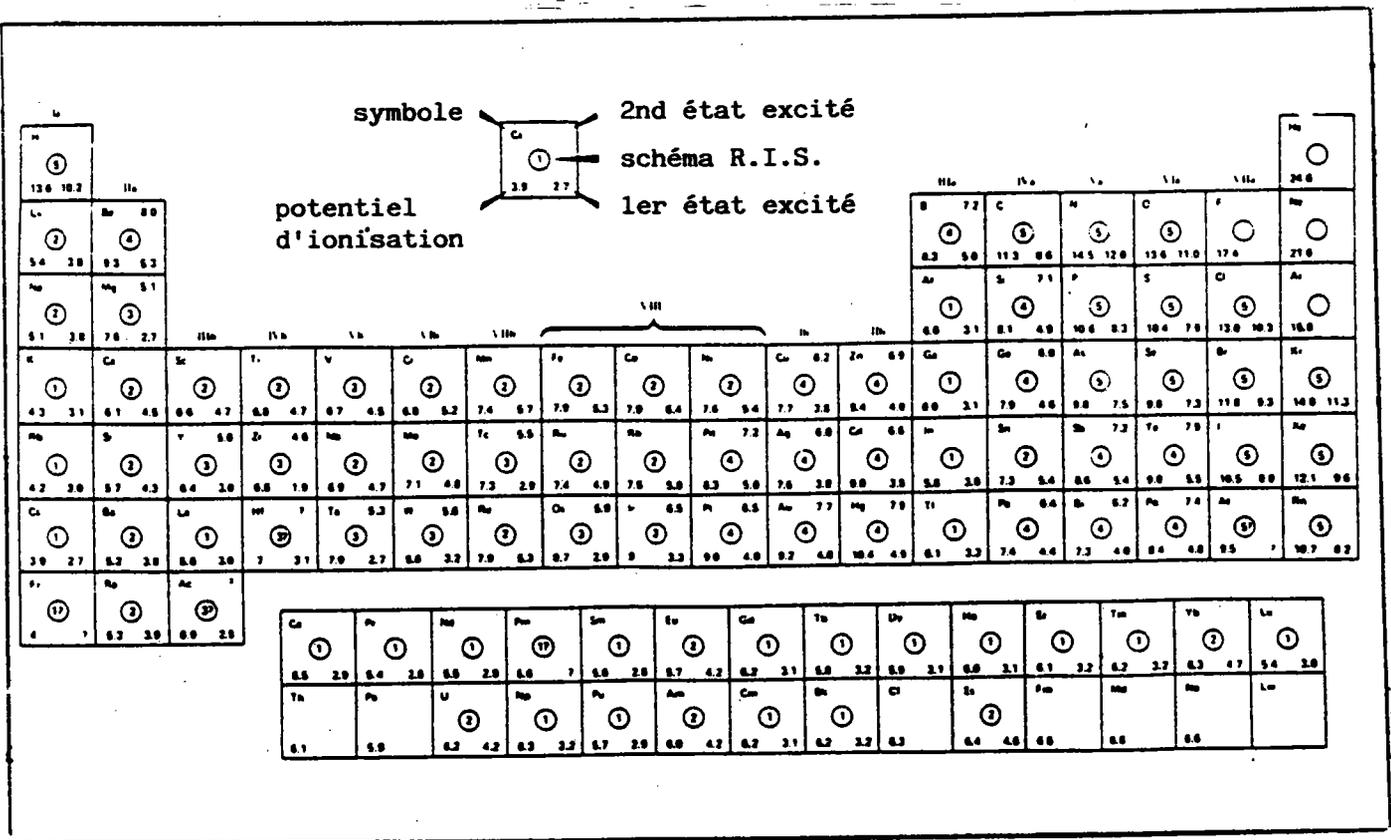


Figure 17: Tableau périodique comportant les schémas préconisés pour l'obtention d'une photoionisation la plus sélective possible

### 3. Faisabilité de la technique par quelques exemples d'application

#### a) Caractérisation d'états excités de certains atomes

La R.I.S. a été utilisée en premier chef pour étudier les différents états excités (population, et position des différents niveaux d'énergie) de gaz rares bombardés par des particules. Cette technique est la seule à permettre ce genre d'approximation puisque ce type d'interaction se produit sans aucun effet de luminescence /107/

Actuellement, ces études sont menées en vue de caractériser certains atomes lourds obtenus par fission/108-109/

#### b) Contrôle de la fission du californium 252

Un autre exemple tout à fait original permet de situer à nouveau la performance de cette technique d'analyse. Il s'agit de la détection, avec effet de résonance du césium provenant de la fission d'une centaine d'atomes de californium 252. On notera (Figure 18), que le facteur d'exaltation n'est pas négligeable lorsque les longueurs d'onde d'irradiation valent respectivement 455.5 et 459.3 nm. Celles-ci correspondent aux deux transitions fortement permises du césium:  $6 S_{1/2} \rightarrow 7 P_{3/2}$ ,  $7 P_{1/2}$ .

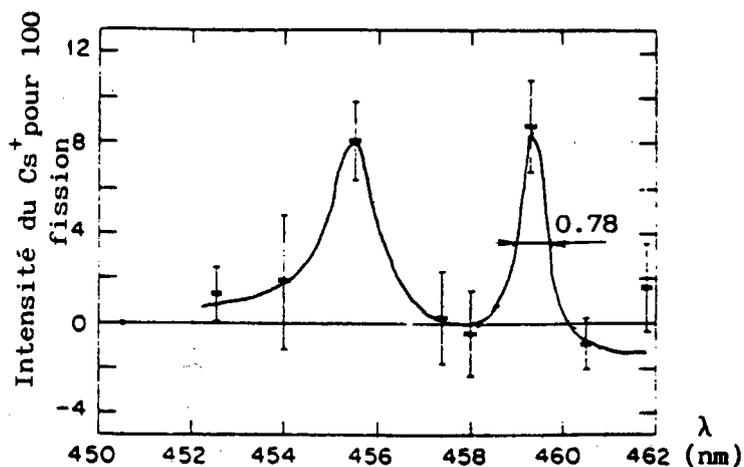


Figure 18: Evolution du signal  $Cs^+$  en fonction de la longueur d'irradiation

Les conditions opératoires utilisées ici sont les suivantes :  
 Cs ( $\omega_1, \omega_1 e^-$ ) Cs<sup>+</sup> - Pression à l'intérieur de l'enceinte d'analyse : 317 torrs ; le gaz solvant étant un mélange Ar/CH<sub>4</sub> en proportion relative de 90/10 en volume.  
 La fluence du laser valait =  $0.3 \text{ Jcm}^{-2}$ .

### c) Discriminations isobariques

La technique de R.I.S. est également utilisée pour discerner un grand nombre d'isobares souvent difficiles à séparer par spectrométrie de masse classique.

On citera à ce propos la séparation de l'isotope 241 de l'américium (Am) et du plutonium (Pu) et l'isotope 238 du plutonium (Pu) et de l'uranium (U). /114/

### d) Application à la datation /111/112/120/

La R.I.S., étant dans certains cas quantitative, il est possible de l'utiliser pour la datation en suivant l'évolution dans le temps de la proportion des différents noyaux comme l'uranium et le plutonium.

La détermination du taux de krypton 81 atmosphérique permet également de dater certains échantillons. En effet, le krypton 81 se forme par des réactions de spallation des isotopes stables du krypton (82, 83, 84 et 86)\* induites par le rayonnement cosmique au niveau de la haute atmosphère, renforçant ainsi le taux de <sup>81</sup>Kr au cours des âges\*\*. La difficulté, dans ce cas, consistait à n'ioniser sélectivement qu'un seul isotope\*\*\* -le krypton 81-. Or les différences spectrales des différents isotopes du krypton sont beaucoup trop faibles par rapport aux largeurs de bande des lasers les plus performants mis sur le marché jusqu'à ce jour. Ce problème a pu être résolu en remplaçant les détecteurs de charges électriques, d'habitude utilisés par un spectromètre de masse quadrupolaire. Les auteurs /120/ ont pu ainsi dater des eaux souterraines et des carottes polaires après dégazage et préconcentration dans une gamme de temps comprise entre  $5.10^4$  et  $10^6$  années.

\* Cette donnée particulière est importante dans le cadre de la discussion pour expliquer les largeurs de bande observées.

Remarque : \*  $^{81}\text{Kr}$  peut être formé également par capture de neutrons à partir de  $^{80}\text{Kr}$ .

\*\* La vitesse de désintégration de  $^{81}\text{Kr}$  est très inférieure à celle de formation.

\*\*\* Il est cependant possible de séparer, par R.I.S. classique (sans l'aide d'un spectromètre de masse), les différents isotopes de l'uranium.

Cependant, s'il apparaît clairement que l'ionisation des différents éléments ou des isotopes d'un élément peuvent être conduites sélectivement, des résultats récents montrent qu'il y a des limitations.

#### e) R.I.S. et perte de sélectivité /122/

Une étude a été menée récemment sur un filament de tantale chauffé à  $1800^\circ\text{C}$  sous un vide de  $5 \cdot 10^{-7}$  torr émettant dans ces conditions un flux de  $2 \cdot 10^9$  atomes par seconde. Ces atomes ont été ensuite irradiés par des photons dans une gamme d'énergie proche de 2.6 eV (472 nm) permettant une ionisation à trois photons conformément au mécanisme  $n = 3$ , mentionné par Hurst (Cf Figure 19), étant donné la valeur du potentiel d'ionisation du tantale :  $PI = 7.88$  eV.

Un nombre impressionnant d'exaltation du rendement d'ionisation a pu être mis en évidence lorsque le balayage en longueur d'onde était de  $12 \text{ \AA nm}^{-1}$ , avec une irradiance de  $3 \cdot 10^7 \text{ W.cm}^{-2}$ .

Intensité  
du signal

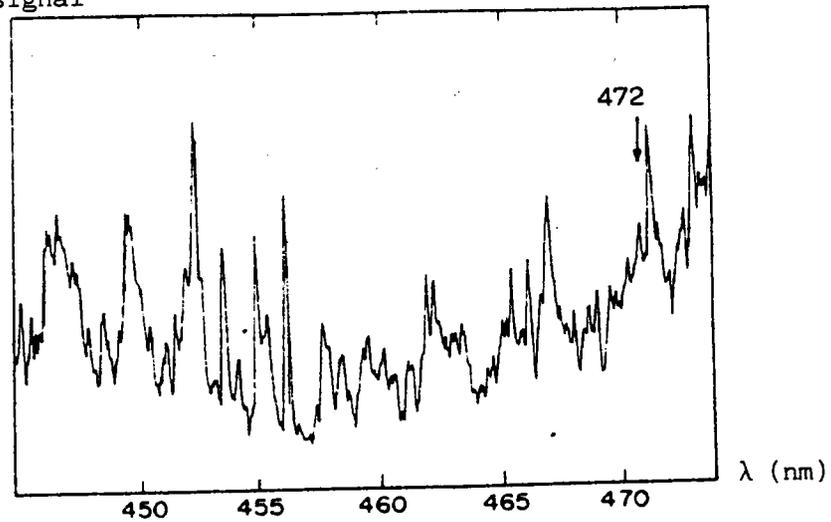


Figure 19: Ionisation du tantale à basse résolution  $\approx 0.2$  nm  
( $I = 3 \cdot 10^7 \text{ W cm}^{-2}$ )

Afin de préciser l'attribution possible d'un certain nombre de bandes, la zone de 451 à 458 nm a été plus particulièrement étudiée, avec une irradiane moindre ( $10^7 \text{ W cm}^{-2}$ ) et un balayage plus lent ( $2 \text{ \AA} \cdot \text{mn}^{-1}$ )

Une structure spectrale beaucoup plus fine a alors été obtenue avec du reste un grand nombre de transitions intenses non prévisibles et non attribuables, étant donné que la gamme de longueur d'onde étudiée (451-458 nm) ici est relativement éloignée de la longueur d'onde de résonance reconnue la plus proche ( $\lambda = 472$  nm) (Cf Fig. 20).

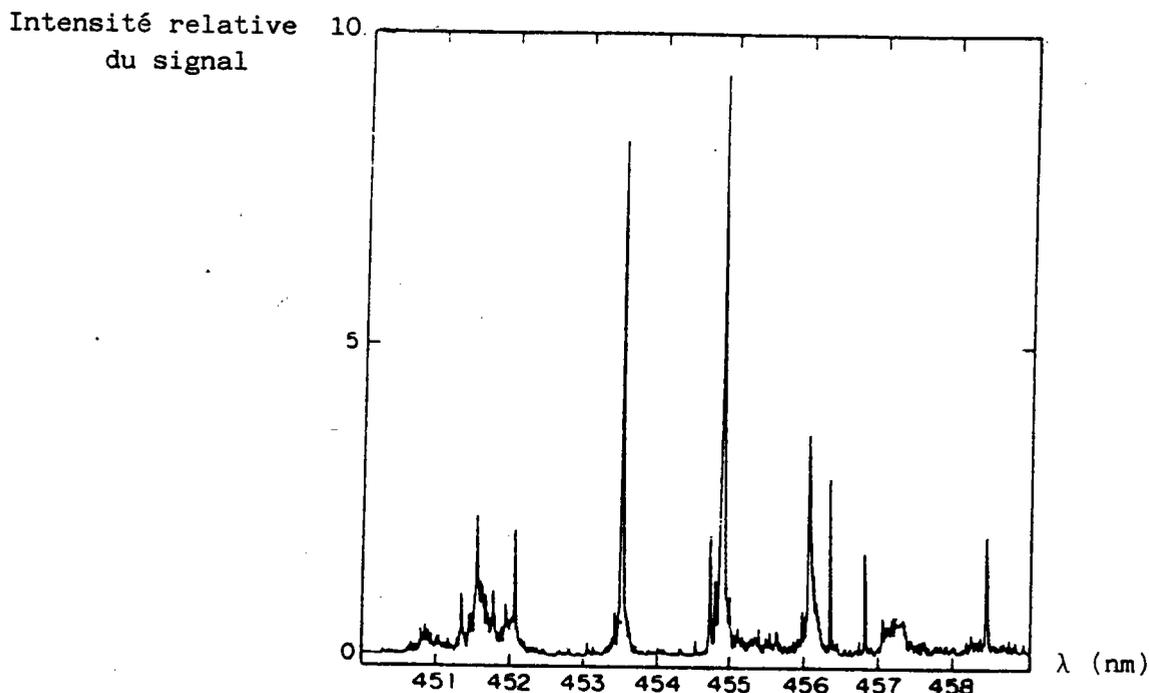


Figure 20: Ionisation du tantale à haute résolution  $\approx 0.05$  nm  
( $I = 10^7 \text{W cm}^{-2}$ )

L'apparition de ces bandes imprévues a été attribuée par les auteurs à la non validité du couplage Russel-Saunders et donc à la non applicabilité des règles classiques de sélection.

Des phénomènes similaires ont été observés lors de l'étude de l'euprimum/114/ où la formation de dimères a été avancée pour expliquer cette perte de sélectivité.

Il semble donc que la photoionisation avec effet de résonance des éléments lourds présente un certain nombre d'inconvénients non prévus par la théorie. Bien évidemment, cette surabondance de bandes obtenues lors des analyses du tantale ou de l'euprimum remet en question une des propriétés essentielles de la R.I.S., à savoir la sélectivité.

En effet, on peut craindre des interférences spectrales non prévues lorsque l'échantillon contient un grand nombre d'atomes différents. Seul le couplage de la spectrométrie de masse à la R.I.S. peut compenser cette limitation.

Dans ce cas, l'utilisation du domaine visible (où les sections efficaces sont en général très faibles) afin d'augmenter la sélectivité

de la méthode, n'est plus justifiable à cent pour cent. C'est pourquoi, actuellement, un grand nombre d'équipes / 123 - 127 / ainsi que la nôtre mettent à profit les mécanismes de photoionisation résonante dans le domaine UV où les sections efficaces de transition sont généralement beaucoup plus élevées que dans le visible ; la perte de sélectivité d'ionisation étant compensée par couplage avec la spectrométrie de masse.

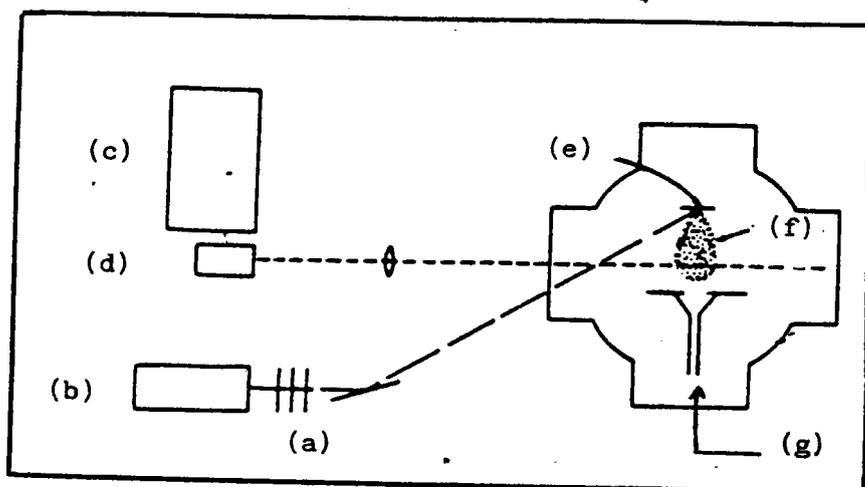
Les schémas de photoionisation sont alors très simples puisque ce sont en général des processus d'absorption à un photon (Schéma 1 , page 69 ) qui interviennent. Le seul inconvénient que l'on puisse trouver au protocole analytique décrit ci-dessus, réside en la difficulté à résoudre les problèmes dus aux interférences isobariques. Néanmoins, vu les résolutions des spectromètres actuels, ce problème n'est plus sans solution /128/.

Dans le domaine UV, lorsque l'ionisation résonante (R.I.S.) est couplée à la spectrométrie de masse, on utilise généralement la thermodésorption pour atomiser les échantillons. Ainsi, Fassett et Coll. /129/ ont obtenu la photoionisation d'une cinquantaine d'éléments avec une diminution notable des seuils de détection dans la gamme de longueur d'onde comprise entre 260 et 355 nm. Cf ci-dessous:

Al	Eu	Ir	Ni	Sc	Ti
Ba	Gd	Fe	Nb	Na	W
Bi	Ga	Pb	Os	Sr	U
Ca	Ge	Pb	Pd	Ta	V
Cr	Au	Lu	Pt	Tb	Yb
Co	Hf	Mg	Re	Th	Y
Dy	Ho	Mn	Rh	Tm	Zr
Er	In	Mo	Ru	Sn	

Liste des éléments permettant, de par leurs propriétés spectroscopiques, une ionisation avec effet de résonance dans la gamme 250-355 nm (Schéma #1)

Hurst et Coll. /117/ préconisent, quant à eux, l'emploi d'un laser I.R. pour induire l'atomisation de l'échantillon avant son analyse proprement dite.



- a) filtre
  - b) laser de vaporisation (IR)
  - c) laser  $N_2$
  - d) cellule colorant
  - e) cible de potassium
  - f) nuage d'entités atomisées
  - g) chambre de détection
- $P = 10^{-7}$  torr

Figure 21 : Description du montage préconisé par Hurst

Il nous est apparu intéressant d'étudier la faisabilité de la méthodologie décrite ci-dessus où l'on s'affranchit de l'étape qui consiste à atomiser l'échantillon à l'aide de filament.

Pour ce faire, nous avons couplé à la microsonde laser LAMMA, un laser accordable en longueur d'onde (dispositif décrit au I/I B 1)

Avec ce dispositif, l'ionisation se produit directement au niveau de l'échantillon, sans étape préalable de thermalisation et ce sur une aire d'environ  $3 \mu m^2$ , puisque le laser est en général focalisé (grossissement X 320).

## D - RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS PAR LAMMA - R.I.S.

### 1. Etude des effets de résonance pour l'ionisation du cadmium /130/

L'ionisation à différentes longueurs d'onde de microcristaux d'acétylacétonate de cadmium (Figure 22) ( $(Cd(Acac)_2)$ ,  $M^+ = 310$  uma pour isotope  $^{112}Cd$ ) a conduit à l'obtention de spectres de masse très différents (Figure 23).

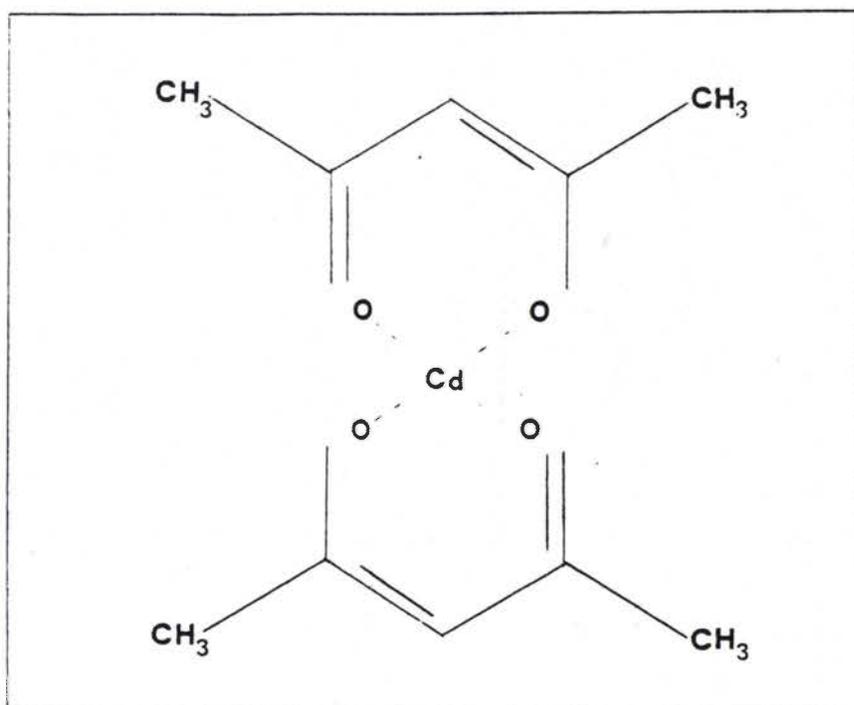


Figure 22 : Structure du complexe d'acétylacétonate de cadmium

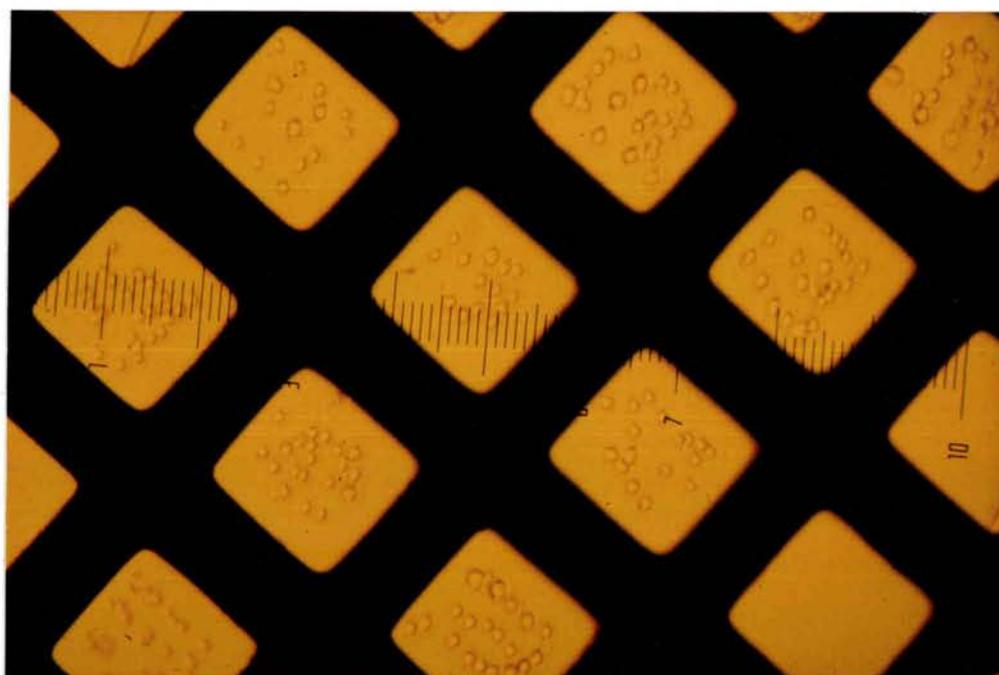
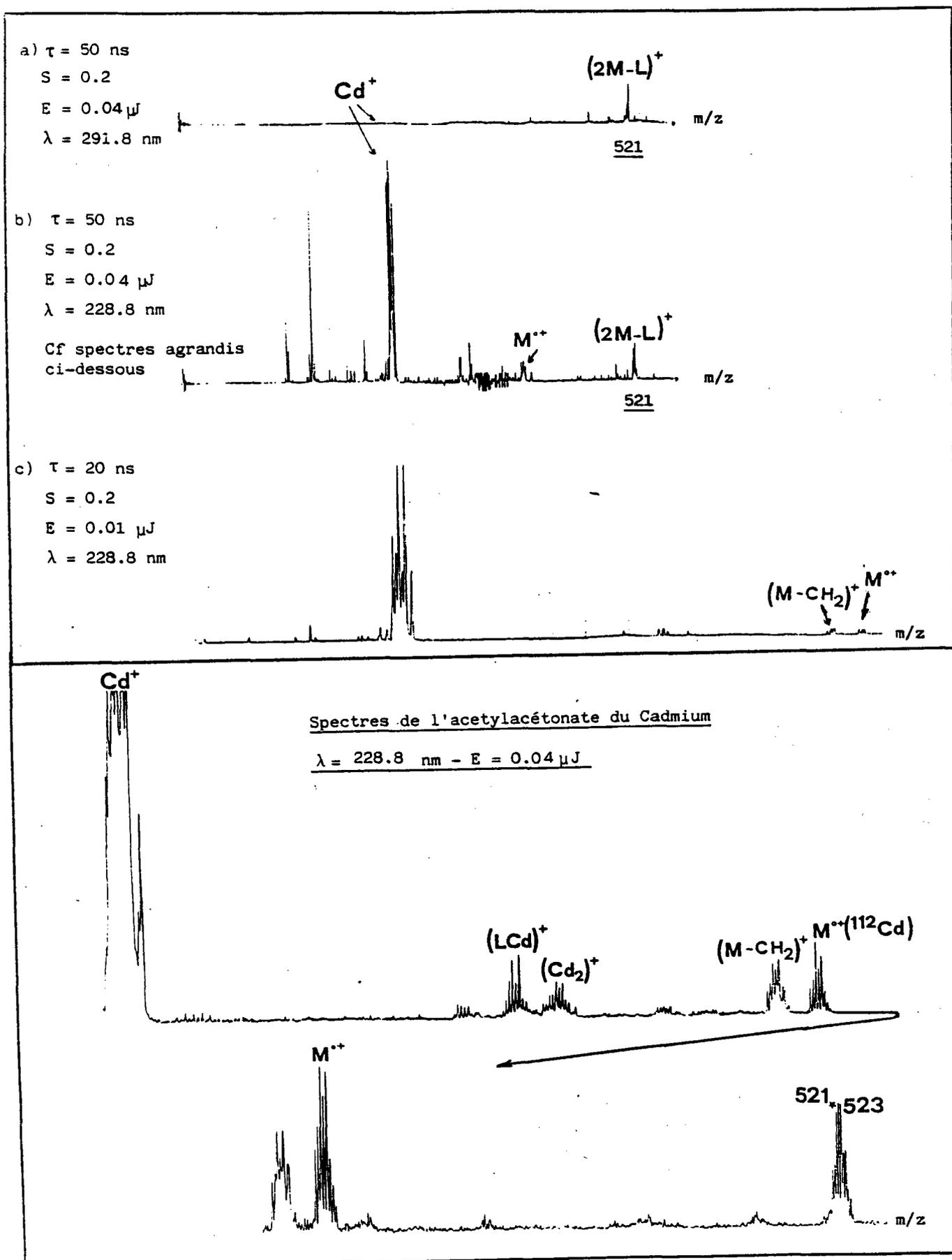


Photo représentant les divers impacts effectués sur la coupe dopée à 250 ppm de cadmium à diverses longueurs d'onde.

On notera que l'intervalle entre deux graduations équivaut à  $2.2 \mu\text{m}$ .

Figure 23: Spectres de  $\text{Cd}(\text{Acac})_2$  à différentes énergies et longueurs d'onde



Ainsi, pour une énergie de seuil (énergie à partir de laquelle on obtient un spectre) de  $0.04 \mu\text{J}$ , à  $291.8 \text{ nm}$  (dans une zone où aucune transition électronique n'est répertoriée)/119/, seul l'ion cluster  $(2M-L)^+$  a été détecté. (M pour la masse moléculaire du complexe et L pour la masse moléculaire du ligand, ici l'acétylacétone).

A  $228.8 \text{ nm}$  par contre ( $^1S_0 \longrightarrow ^1P_1$ ) et à énergie équivalente :  $0.04 \mu\text{J}$ , le spectre comporte beaucoup de fragments ionisés avec un ion cadmium en grande proportion ( $\text{Cd}^+$  intense). Ce spectre comporte en outre, de nombreux fragments caractéristiques des réactions ions-molécules (auto-ionisation) au sein du plasma ( $\text{LM}^+$ ,  $\text{M}_2^+$ ,  $\text{M-CH}_2^+$ ), classiques lors de l'analyse de complexes organométalliques.

Il est bien connu que le rendement d'ionisation augmente avec la diminution de la longueur d'onde d'irradiation/131/, c'est pourquoi il était nécessaire de vérifier qu'à très faible irradiances à  $228.8 \text{ nm}$ , les spectres étaient toujours différents de ceux obtenus à  $291 \text{ nm}$ , avant que de tirer de quelconques conclusions quant aux faits décrits précédemment.

Après avoir diminué l'irradiance d'un facteur 4 environ (énergie minimum d'ionisation à  $228.8 \text{ nm}$ ), nous avons remarqué que les spectres comportaient toujours l'ion  $\text{Cd}^+$  majoritaire, ce qui n'était pas le cas à des longueurs d'onde plus élevées.

Ces résultats quoique révélateurs d'effets particuliers liés à la variation de la longueur d'onde sur l'ionisation de la matière en phase solide, et en mode d'analyse microsonde, devaient être précisés.

Pour ce faire, nous avons analysé à diverses longueurs d'onde un échantillon homogène contenant une quantité connue de cadmium (la préparation de ce type d'échantillon - film polymère dopé - est décrite en annexe V). Les résultats sont regroupés sur la figure 24.

A chaque longueur d'onde, l'énergie laser a été ajustée de façon à ce que le diamètre des impacts laser soit constant ( $\approx 2 \mu\text{m}$ ). (Cf photo) :  $0.1 \leq E \leq 0.3 \mu\text{J}$ .

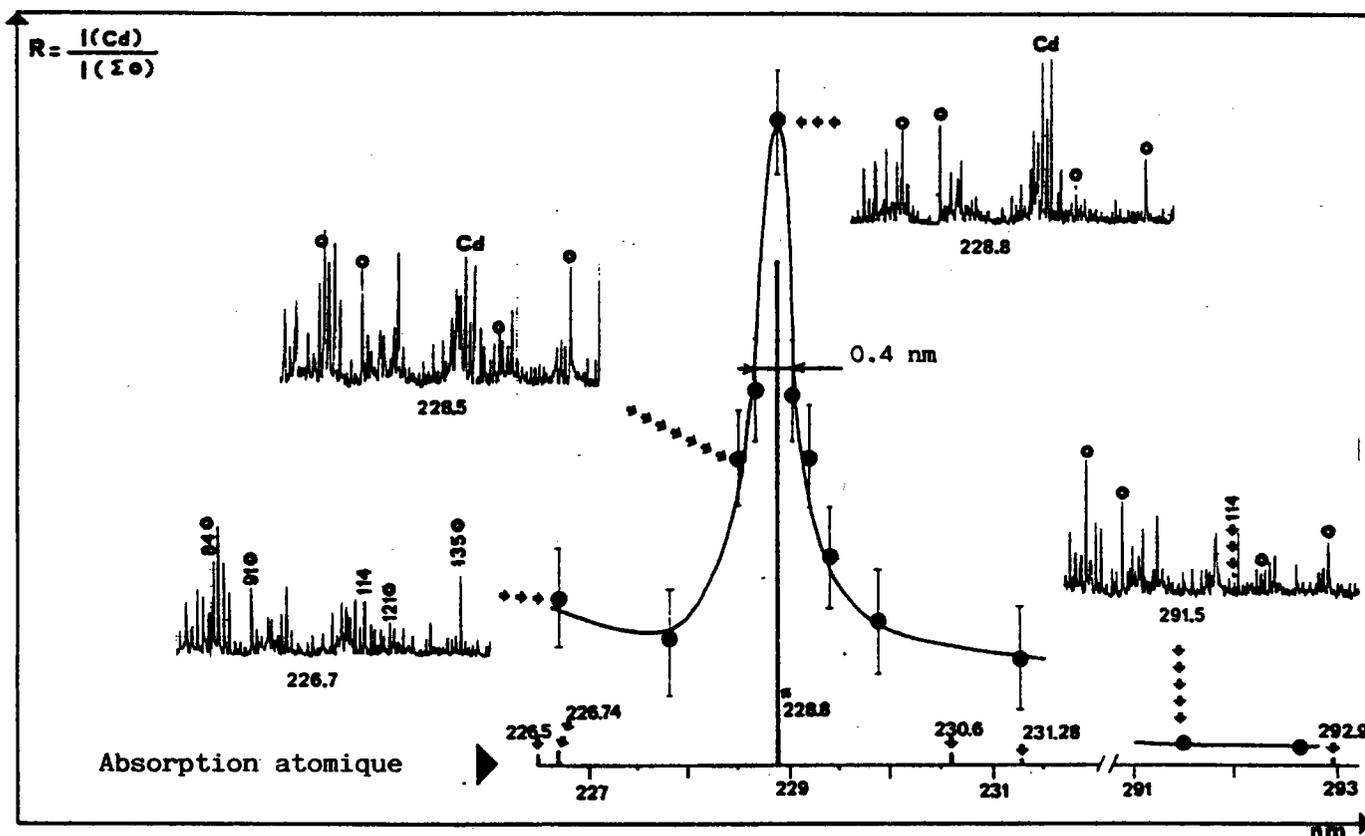


Figure 24 :

Evolution du facteur d'exaltation de l'élément Cd en fonction de la longueur d'onde d'irradiation d'une coupe de polymère Araldite dopé à 250 ppm de Cd (épaisseur de la coupe : 0.2  $\mu\text{m}$ )

Le rapport R entre les principaux pics du cadmium ( $m/z = 111, 112, 113, 114$ ) et quelques pics caractéristiques de la matrice polymérique ( $m/z = 84, 91, 121$  et  $135$ ) varie d'un facteur 5 entre  $\lambda = 226.74$  (hors résonance) et  $\lambda = 228.8$  nm (résonance). Ce facteur est beaucoup plus important ( $\approx 27$ ) si l'on fait le calcul entre  $\lambda = 228.8$  nm et  $291 < \lambda < 293$  nm ou  $260 < \lambda < 270$  nm, ces deux zones de longueurs d'onde ne comportant aucune raie d'émission importante du cadmium (hors résonance donc).

Pour calculer l'évolution des seuils de détection, les intensités des signaux ont été converties en volts (1 volt = 100 mm pour une sensibilité de 1). Dans les conditions usuelles, le bruit de fond moyen est de l'ordre de 6 mV (3 mm pour  $s = 0,2$ ). L'intensité efficace d'un signal non parasite est conventionnellement choisie de façon à ce que le rapport signal sur bruit (S/B) soit de l'ordre de 2. Par conséquent, un pic quelconque n'est significatif que si son intensité est supérieure à 12 mV.

Connaissant la concentration exacte du cadmium dans le film d'araldite (250 ppm), il était possible de calculer son seuil de détection à différentes longueurs d'onde. (LD)

$$I_{228.8 \text{ nm}} \quad {}^{112}\text{Cd} = 70 \text{ mV} \quad LD_{228.8} = \frac{250}{70} \cdot 12 = 43 \text{ ppm}$$

$$I_{226.7 \text{ nm}} \quad {}^{122}\text{Cd} = 14 \text{ mV} \quad LD_{226.74} = \frac{250}{14} \cdot 2 = 215 \text{ ppm}$$

Il est de l'ordre de 1 000 ppm à 266 nm.

L'amélioration des seuils de détection du cadmium par un choix correct de longueurs d'onde d'irradiation apparaît donc nettement, bien que les valeurs des seuils soient encore relativement élevées. Ceci est certainement dû au potentiel d'ionisation relativement haut (9 eV), de cet élément, ainsi qu'à sa distribution isotopique importante (8 isotopes). Cependant, nous ne pouvions écarter un effet de matrice puisque les effets d'exaltation par irradiation résonante étaient beaucoup plus marqués lorsque l'on irradiait un cristal de complexe  $\text{Cd}(\text{Acac})_2$ . Mais dans le cas présent, pour des raisons de solubilité du complexe dans les monomères, seul le choix de l'araldite était possible. On notera tout de même qu'il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes d'arrachement mécanique du polymère lors de son analyse, puisque ceux-ci défavorisent certainement la formation d'un plasma riche en éléments atomisés (Cf chapitre II). Ces facteurs limitatifs ont été plus précisément étudiés pour le cuivre, du fait de sa plus grande solubilité dans les différents monomères disponibles.

## 2. Etude des effets de résonance sur l'ionisation du cuivre

Le cuivre présente deux raies d'émission très intenses typiques d'un élément de structure électronique externe  $s^1$  : l'une à 324.75 nm

et l'autre à 327.39 nm, correspondant respectivement aux transitions  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$  et  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$ . Comme pour le cadmium, les effets de résonance sont parfaitement mis en évidence, tant à partir de cristaux, l'acétylacétonate de cuivre, que d'un échantillon d'acier comportant 0.12 % de Cu (standard IRSID 108-1 : 2.92 % de Cr ; 0.69 % de Mn ; 0.538 % de Mo...). Dans ce cas, l'analyse à 314 nm (hors résonance) et à 324.75 nm (résonance :  $^2S_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}$ ) s'est traduite par une différence spectrale considérable, notamment au niveau des signaux du cuivre (Figure 25).

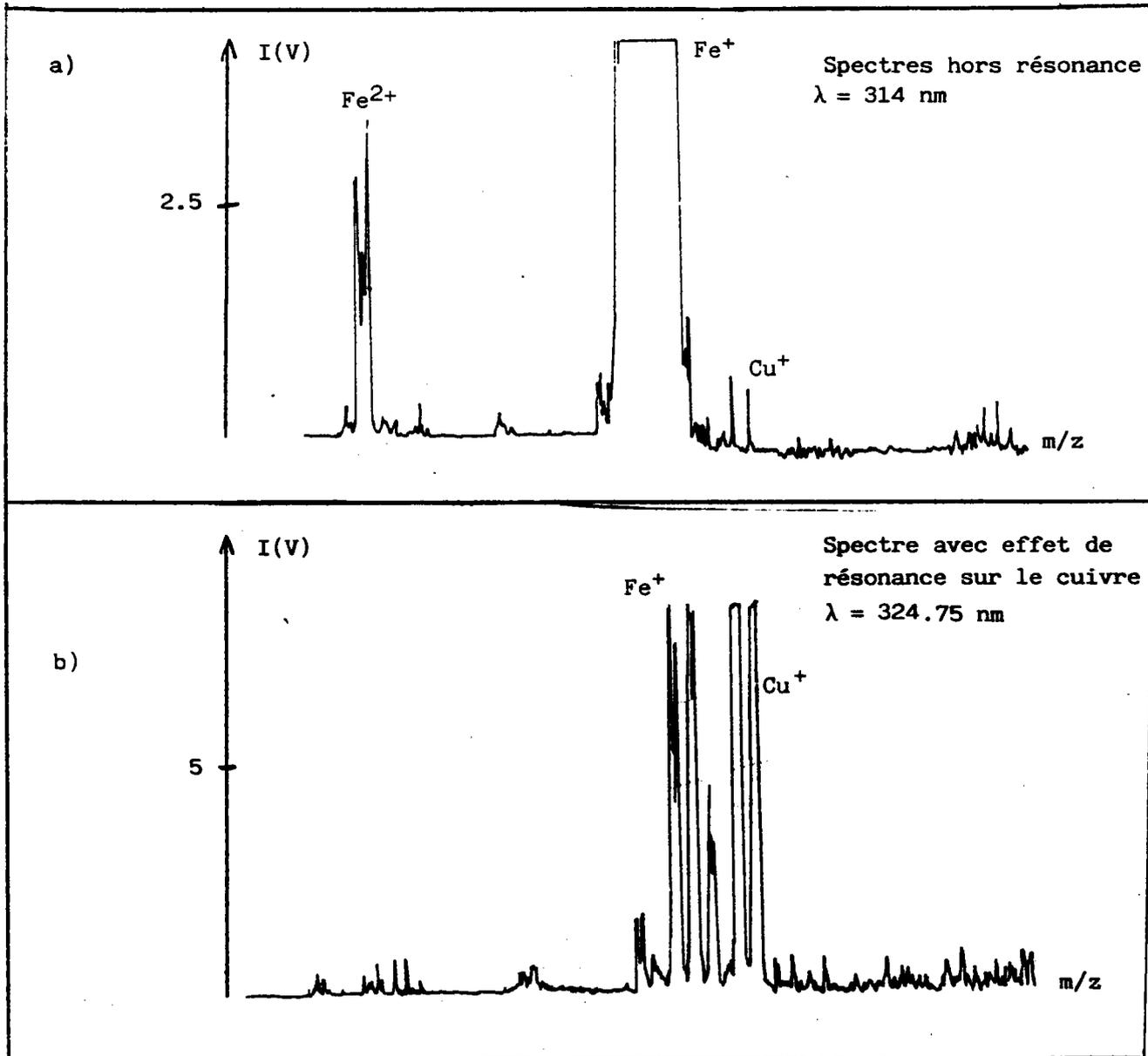


Figure 25: Comparaison des spectres obtenus lors de l'analyse d'un échantillon métallique à deux longueurs d'onde différentes.

- a)  $\lambda = 314 \text{ nm}$ ,  $E = 2 \mu\text{J}$  ( $s = 0.5$  sans préamplificateur)  
 b)  $\lambda = 324.75 \text{ nm}$ ,  $E = 2 \mu\text{J}$  ( $s = 1$  sans préamplificateur)

Ainsi, à énergie équivalente (1.5 - 2  $\mu$ J), et dans des conditions de focalisations comparables, le signal de l'ion  $^{63}\text{Cu}^+$  à 314 nm quoique reproductible n'a jamais excédé 0.5 V tandis qu'à 324.75 nm celui-ci était supérieur à 8 V (pic systématiquement saturé).

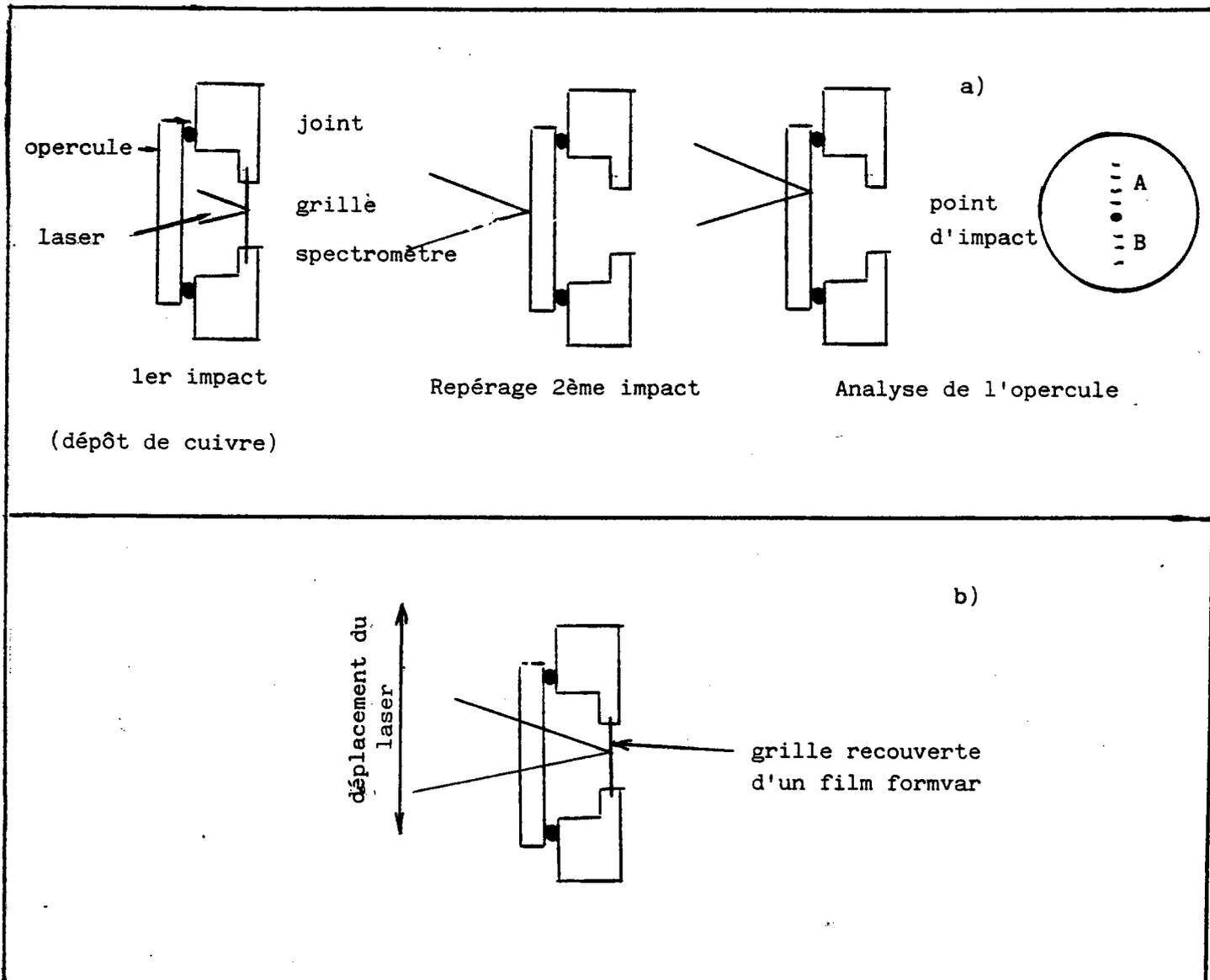
Après une série d'analyse où le faisceau laser était focalisé sur l'échantillon, nous avons déplacé le point d'impact d'une distance d'environ 50  $\mu$ m du fragment métallique. L'analyse à cet endroit précis à  $\lambda = 324.75$  nm montrait sans ambiguïté, la présence de cuivre (signal de 1 à 3 V) alors qu'à  $\lambda = 314$  nm, aucun signal n'a pu être obtenu.

Afin d'étudier plus précisément ce phénomène lié sans aucun doute à une forme de pollution, nous avons effectué une nouvelle série d'expériences, les unes pour prouver les phénomènes de vaporisation et de recondensation du cuivre sur l'opercule de quartz protecteur, les autres pour mettre en évidence les effets de matrice.

#### a) Analyse des effets de pollution

Dans un premier temps, après avoir choisi un opercule de quartz neuf, nous avons focalisé le faisceau laser ( $\lambda = 324.75$  nm) sur un des quadrillages d'une grille support en cuivre et effectué un impact avec une énergie de 2  $\mu$ J.

Après avoir repéré cet endroit (en marquant superficiellement la face externe de l'opercule avec un second impact laser) nous avons retiré la grille et étudié alors l'évolution du signal  $^{63}\text{Cu}^+$  en fonction de la distance du premier impact lors de l'analyse de la surface de l'opercule (Cf Figure 26 a) à  $\lambda = 324.75$  nm (courbe A, Figure 27) et à  $\lambda = 314$  nm (courbe B, Figure 27)



**Figure 26** : Protocole de mise en évidence de l'effet de pollution

a) analyse de la face interne de l'opercule

b) effet lors de l'analyse classique (focalisation sur le formvar)

Dans ce cas, les effets de pollution dus à l'atomisation et à la condensation des atomes de cuivre sur l'opercule ont été très nettement observés en résonance. En effet, à une distance de  $20 \mu\text{m}$  du point du premier impact laser ( $\lambda = 324,75 \text{ nm}$ ), le signal du cuivre est très largement saturé (Cf partie supérieure de la figure 27). Il est d'ailleurs détecté à des distances supérieures à  $100 \mu\text{m}$ . Par contre, si la première irradiation sur le cuivre est conduite hors résonance (avec bien sûr un autre opercule) ( $\lambda = 314 \text{ nm}$ ) le cuivre n'est pratiquement plus détecté sur l'opercule à des distances supérieures à  $20 \mu\text{m}$ , même si l'irradiation de la face interne de l'opercule est de nouveau réalisée en résonance (la grille du cuivre ayant bien entendu été préalablement retirée). Cet effet de pollu-

tion a été confirmé lors de l'analyse de coupe très fine ( $0.01\mu\text{m}$ ) de formvar (bien entendu sans cuivre) déposée sur grille de nickel, mais avec un opercule préalablement pollué par un impact en résonance sur le cuivre. La présence du cuivre a été remarquée sur l'opercule tant à  $324.75\text{ nm}$  (Figure 27, courbe C) qu'à  $314\text{ nm}$  (Figure 27, courbe D) avec, comme cela était prévisible, des intensités moindres.

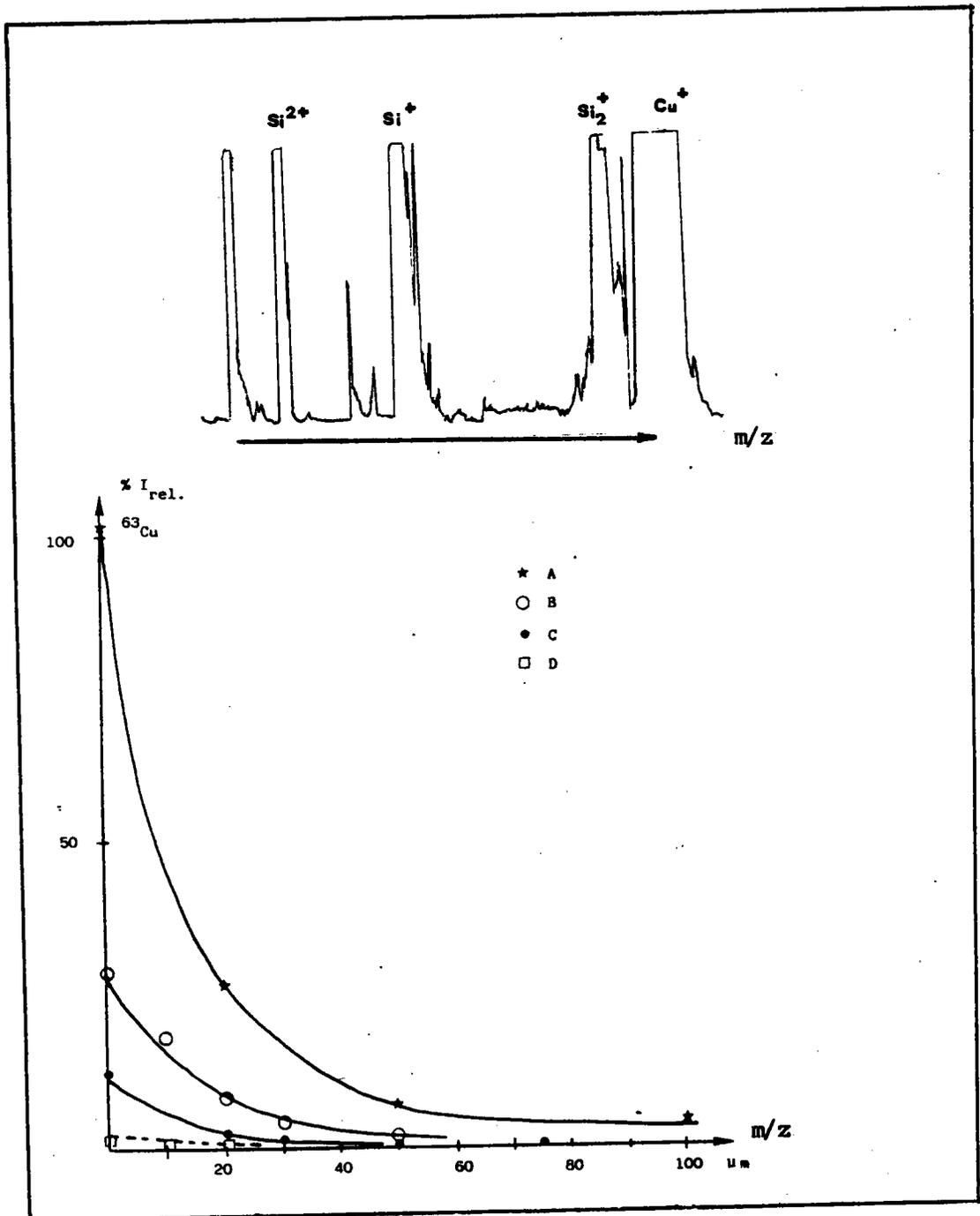


Figure 27 : Evolution du signal  $^{63}\text{Cu}$  en fonction de la variation de la distance à partir de l'impact original

De par ces résultats, nous avons établi une liste de règles à utiliser lors des études de photoionisation avec effet de résonance afin de minimiser les erreurs inhérentes aux pollutions éventuelles par condensation des métaux sur l'opercule de quartz.

- Nécessité d'utiliser des opercules neufs lors de la recherche de métaux courants (ex. Cu) présents à l'état de traces dans l'échantillon.

(On s'affranchit ainsi de révéler les métaux condensés sur l'opercule au cours des analyses précédentes)

- Nécessité de ne travailler "en résonance" que lorsque la concentration de l'échantillon le justifie.

(Ne pas analyser un échantillon métallique à une longueur d'onde correspondant à une transition fortement permise du fer, par ex.).

- Suivre l'évolution du signal issu de l'ion métallique étudié en se plaçant alternativement de part et d'autre de sa longueur d'onde de résonance en particulier, lors des analyses de standards.

(Les valeurs obtenues alors ne perturbent pas l'allure générale de la courbe  $I = f(\lambda)$ ).

Après avoir mis en évidence les effets d'exaltation espérés et justifiés par la théorie de l'interaction photon-matière en phase atomisée il est apparu important de contrôler l'existence d'éventuels effets de matrice afin d'exploiter au maximum les propriétés du couplage "LAMMA-RIS".

Dans ce contexte, une étude a été consacrée à l'analyse de trois "standards" de types différents utilisés couramment en spectrométrie LAMMA, et déjà employés lors de l'étude de l'effet de résonance du cadmium (film polymérique dopé):

- coupe de polymère spurr dopée en cuivre
- coupe de polymère araldite dopée en cuivre
- film d'albumine dopé en cuivre (albumine non dialysée).

La préparation de ces différents "standards" est décrite en Annexe V.

b) Analyses des coupes semi-fines constituées de divers polymères

Les résultats obtenus, après avoir sélectionné pour chaque support les concentrations optimales d'analyse (concentration et énergie laser Cf annexe V ), sont figurés ci-dessous.

Les énergies laser utilisées ici ont toujours été comprises entre 0.5 et 0.7  $\mu\text{J}$ .

Les incertitudes concernant ces résultats avoisinent généralement 7 %.

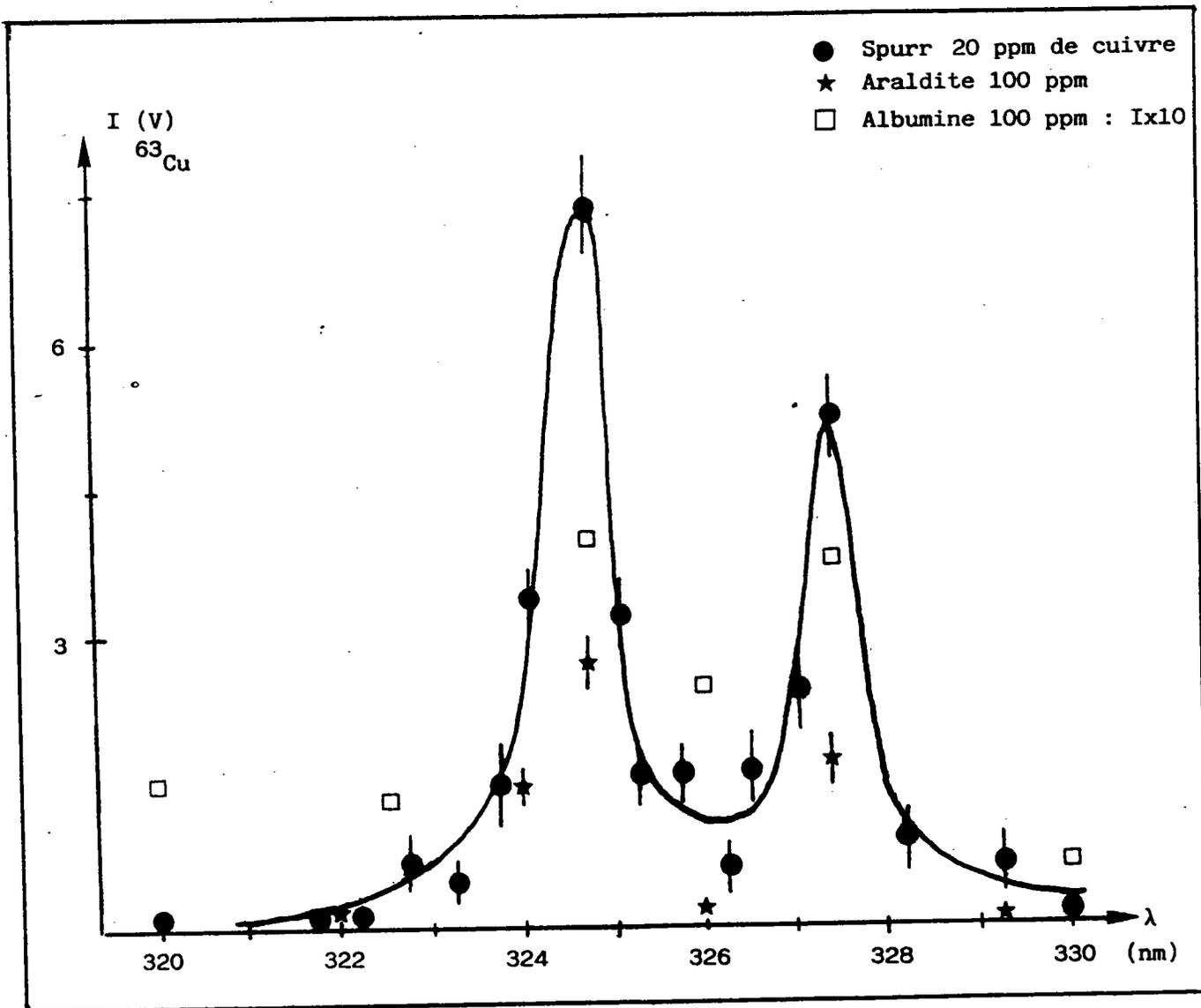


Figure 28: Intensités du pic de cuivre 63 obtenus à diverses longueurs d'onde et pour divers types de standards

Afin d'exploiter plus aisément ces résultats, nous avons reporté les principales données dans le tableau récapitulatif suivant :

Standards	Spurr	Araldite	Albumine
Concentration du standard (ppm)	20	100	100
Intensité en volt $\lambda = 324.75$ nm (résonance)	7.4	2.71	0.39
Intensité en volt $\lambda = 330$ nm (hors résonance)	0.15	0.1	0.07
Gain $I_{324.75}/I_{330}$	49.3	27.1	5.6
Limite de détection à 324.75 nm (ppm)	0.04	0.4	3
Limite de détection à 330 nm (ppm)	2	11	17

Dans tous les cas, le travail "en résonance" s'est traduit par une exaltation notable du signal de l'ion  $\text{Cu}^+$ , avec par voie de conséquence une diminution non négligeable du seuil de détection de ce métal.

Néanmoins, on peut noter une très grande différence de comportement quant à la photoionisation de ces standards. Ainsi, le simple fait de changer de matrice peut inhiber de façon significative l'effet de résonance.

Ces effets sont vraisemblablement liés à l'interaction "laser-solide".

Il est tout à fait surprenant d'observer des largeurs de bande aussi importantes (Cf courbe précédente). On notera à ce propos l'évolution progressive du seuil de détection du cuivre qui passe de 2 ppm pour  $\lambda = 330$  nm (hors résonance) à 0.04 ppm pour  $\lambda = 324.75$  nm (résonance) alors qu'il est de 15-20 ppm pour  $\lambda = 266$  nm (hors résonance).

Ceci n'est pas particulier au cuivre puisque l'on retrouve un effet similaire lors de l'analyse des résultats relatifs au cadmium (vide ante). Ainsi le rapport R est passé de 0.05 pour  $\lambda = 266$  nm (hors résonance) à 0.45 pour  $\lambda = 266.5$  nm (hors résonance); longueurs d'onde situées à plus de 2 nm de la raie de transition fortement permise (228.8 nm).

L'étude de ces phénomènes sera plus particulièrement étudiée et argumentée au cours du chapitre suivant.

Nous remarquons que parmi les trois matrices polymériques utilisées, c'est la résine "spurr" qui inhibe le moins l'effet d'exaltation attendu lors de la résonance. De ce fait, ce polymère s'avère tout à fait indiqué lors de la recherche d'atomes de cuivre à l'état de traces dans des échantillons biologiques. Ceci est également vrai pour d'autres métaux (Pb, Pt...).

Il serait notamment très intéressant de déterminer le seuil de détection du cadmium à 228.8 nm (résonance) avec ce standard particulier (cette expérience est programmée).

Remarque: Il semble que la présence d'une grande quantité d'éléments alcalins ou alcalino-terreux renforce les effets de matrice lors de ce type d'expérimentation.

Une dialyse préalable de l'albumine paraît à ce stade nécessaire lors de la préparation des standards.

### c) Comparaison des rapports d'intensité expérimentaux et théoriques des différents raies - Cas du cuivre

En général, si l'énergie du faisceau laser est trop importante au point d'impact, les signaux sont très vite saturés et, le rapport des intensités des pics relatifs aux divers isotopes d'un élément ne sont plus respectés. Dans le cas du cuivre, afin de pouvoir s'affranchir de tels effets, une coupe de spurr contenant 20 ppm de cuivre (0.3  $\mu$ m) a été prépa-

rée et analysée à plus faible énergie ( $0.3 \mu\text{J}$ ). La courbe en fonction de la longueur d'onde obtenue est représentée en figure 29.

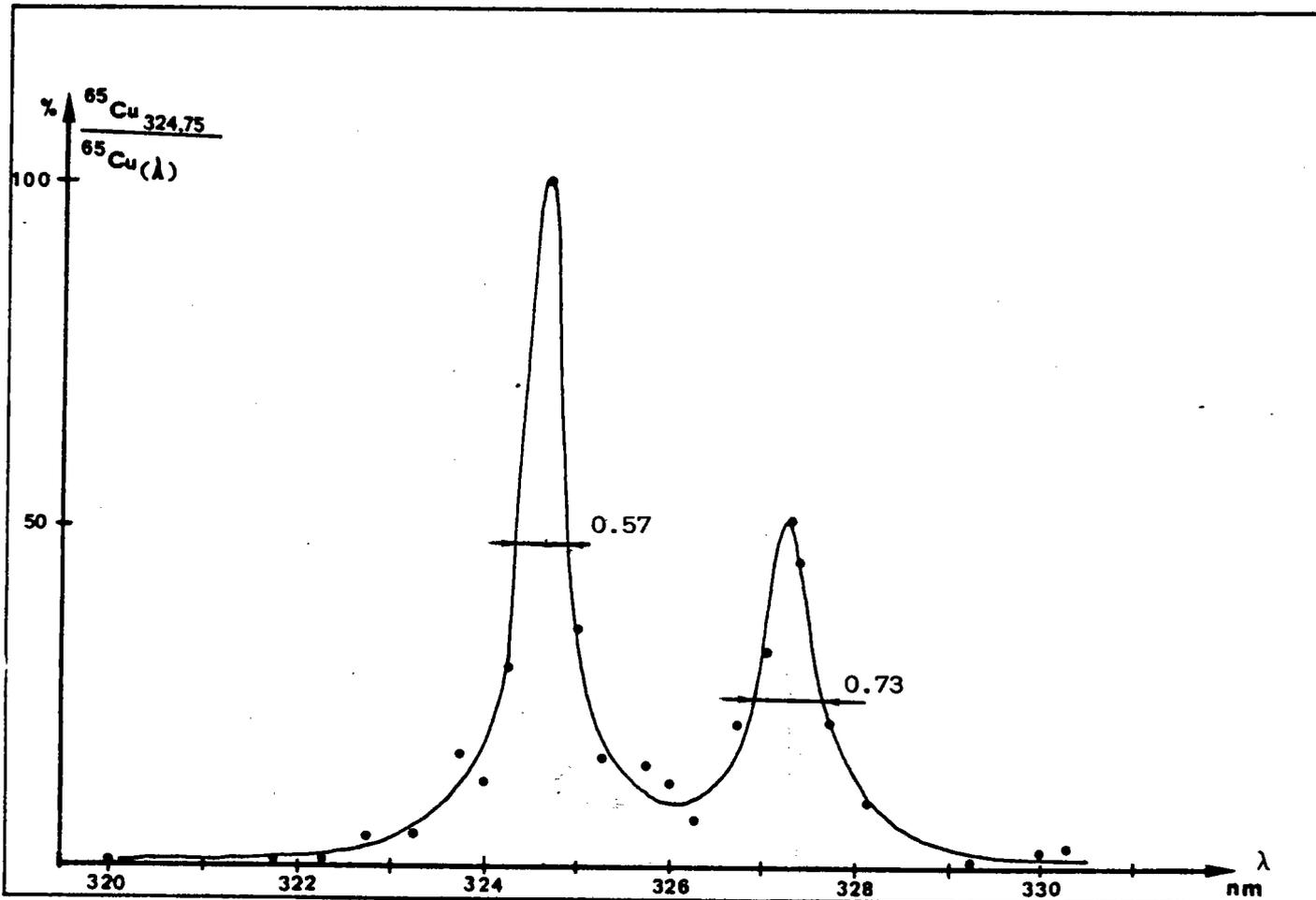


Figure 29 : Analyse du standard spurr à 20 ppm de cuivre -  $E \approx 0.3 \mu\text{J}$

Dans ces conditions, le rapport d'intensité des raies du cuivre doit pouvoir être évalué et comparé avec les calculs théoriques /133/.

Lorsqu'un atome est irradié à une longueur d'onde pouvant induire un changement de configuration électronique, il s'établit un régime quasi stationnaire tout au long de l'irradiation. Ainsi, la vitesse d'exaltation est égale à la vitesse de desexcitation par émission spontanée et stimulée. Ainsi, la vitesse d'absorption peut s'écrire :

$$v = A + BF \quad \text{conformément à la nomenclature. Explicitée au § B de ce chapitre.}$$

Avec le rapport  $A/B = 8 \cdot \Pi \cdot h \cdot (\lambda)^{-3}$  égal ici à :

$$8 \cdot \Pi \cdot (6.62 \cdot 10^{-34}) \cdot (324.75 \cdot 10^{-7})^{-3} = 4.85 \cdot 10^{-19} \text{ J.cm}^{-3} \cdot \text{s}$$

Vu la gamme d'irradiance utilisée lors de nos expériences :  $10^9 - 10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ , le terme BF est négligeable devant A qui est de l'ordre de  $10^8 \text{ s}^{-1}$  ( $BF \approx A \cdot 4.8 \cdot 10^{-19} \cdot 10^{12} \approx 10$ ).

Ainsi, dans ces conditions, on peut confondre l'intensité des raies d'absorption et d'émission. Les intensités des raies d'émission (ou d'absorption) sont proportionnelles à la différence  $E_j - E_i$ , à la population du niveau de départ  $n_i$  et au coefficient A /133/.

Elle s'écrit :  $I = (E_j - E_i) n_i A$  avec

$n_i = (N/Z) g_i \exp(-E_i/kT)$   
 $g_i$  = poids statistique du niveau i  
 k = constante de Boltzmann  
 T = en kelvins  
 Z = numéro atomique  
 N = nombre total d'espèces présentes.

Pour un même élément, photoionisé dans les mêmes conditions, il est possible d'obtenir facilement le rapport des intensités des raies d'émission (ou d'absorption) puisqu'un certain nombre de paramètres se simplifient.

Ainsi, le rapport d'intensité entre deux raies voisines peut être obtenu par la relation suivante :

$$\frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{g_1 A_1}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2}{g_2 A_2}$$

Dans le cas du cuivre, les paramètres g et A sont les suivants: /134/

$$g_{324.75} = 4 \quad A_{324.75} = 1.39 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$g_{327.39} = 2 \quad A_{327.39} = 1.37 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{De ce fait, } \frac{I_{324.75}}{I_{327.39}} = \frac{4 \cdot (1.39) \cdot (327.39)}{2 \cdot 1 \cdot (1.37) \cdot (324.75)} = 2.04$$

Cette valeur est tout à fait en accord avec celle obtenue lors de notre expérimentation (Figure 29) puisque  $\frac{I_{324.75}}{I_{327.39}} = 2.01$

Il est cependant difficile de comparer les intensités relatives de deux raies d'absorption, de deux éléments différents, même inclus dans une même matrice polymétrique.

En effet, les rendements d'atomisation et d'ionisation ne sont pas forcément identiques à des longueurs d'onde différentes ( $\lambda_{\text{Cd}}=228.8 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{Cu}}=324.75$ ). De plus, il faut tenir compte des potentiels d'ionisation respectifs des éléments (partage d'ionisation-loi de Saha).

### 3 - Autres exemples d'effets de résonance : molybdène et erbium /135/.

Le gain obtenu en travaillant "en résonance" a été étudié pour d'autres éléments en particulier pour l'erbium inclus dans une matrice de spurr, et le molybdène d'un acier standard (standard IRSID 108.1 à 0.538 % de Mo). Les résultats ont toujours été dans le même sens avec une exaltation plus ou moins prononcée des signaux lorsque la longueur d'onde du laser coïncidait avec une raie intense d'absorption. Néanmoins, aucun des éléments étudiés jusqu'alors n'a montré un effet d'exaltation aussi important que celui obtenu dans le cas du cuivre.

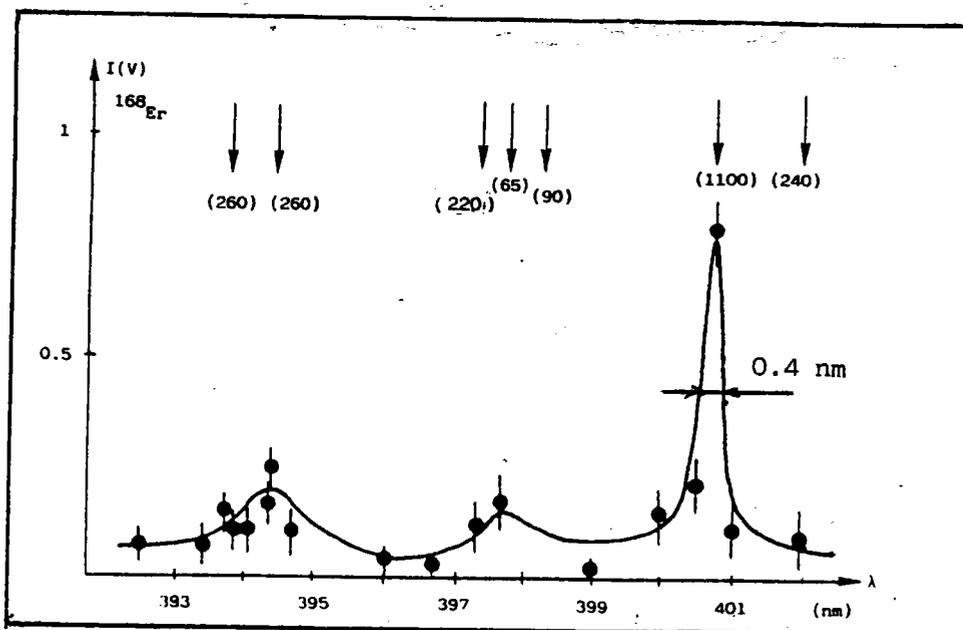


Figure 30 : Evolution du signal de l'ion  $^{168}\text{Er}^+$  en fonction de la longueur d'onde d'irradiation /135/.

Nota : Les chiffres indiqués au dessus des spectres représentent les intensités relatives de raies d'émission/134/ Pour le cadmium à 228,8 nm I valait 1 500 et, pour le cuivre I valait respectivement 5 000 et 2 500 à 324,75 nm et 327.39 nm.

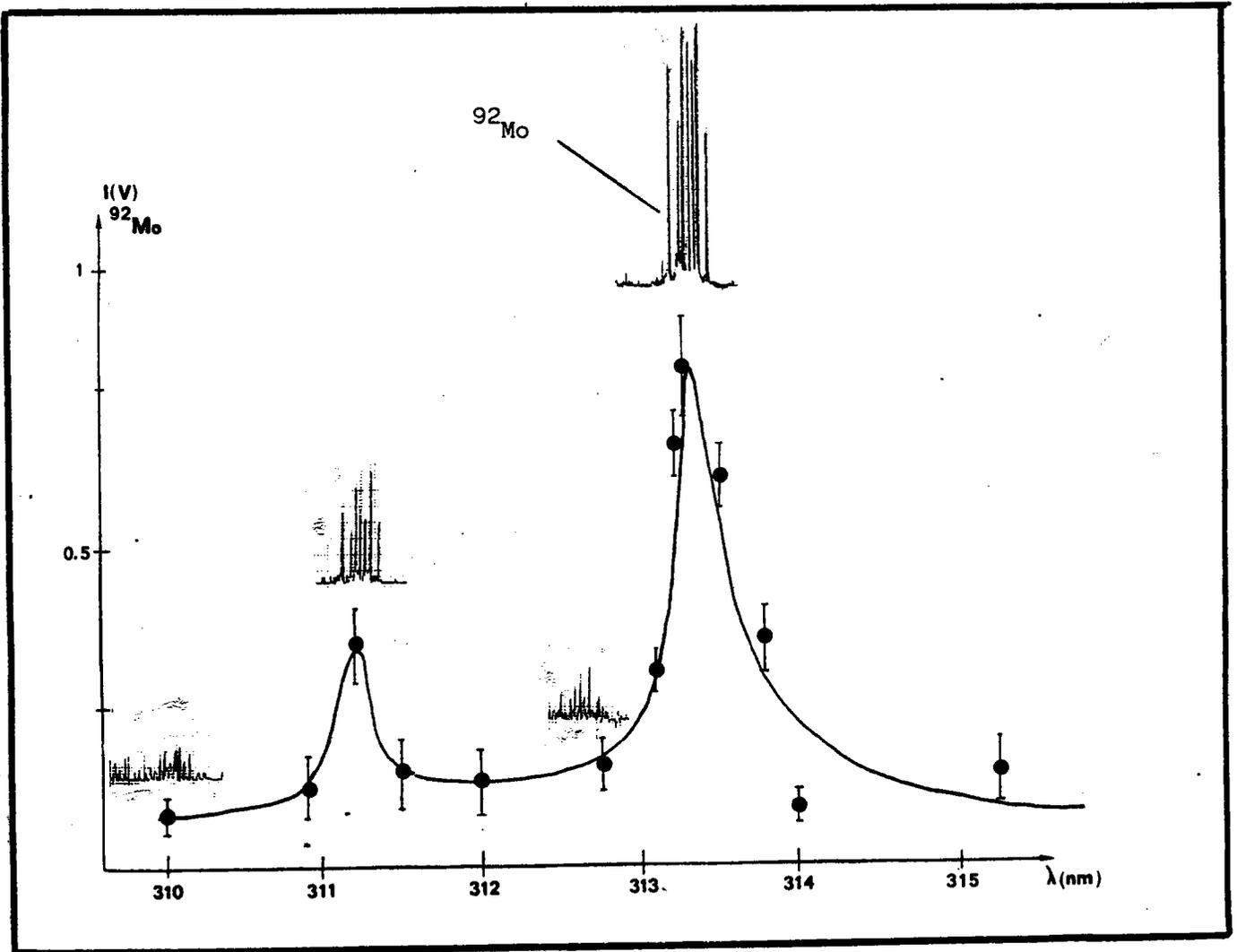


Figure 31 : Evolution du signal de l'ion  $^{92}\text{Mo}$  en fonction de  $\lambda$

Les intensités des raies à 313.26 nm et 311.21 nm sont respectivement :  
1 100 et 750 /134/.

En première analyse, les intensités relatives des signaux des ions émis sont en relation avec l'intensité d'émission telles qu'elles sont répertoriées dans les différentes tables / 134/119 / et sont inversement proportionnelles aux coefficients d'Einstein, c'est à dire à la durée de vie des états excités métastables intermédiaires ( $1/A$  en seconde). Ceci est tout à fait en accord avec la théorie de l'ionisation résonante (R.I.S.). En effet dans un mécanisme du type  $M(\omega_1, \omega_1 e^-)M^+$ , plus la durée de vie de l'état intermédiaire est longue, plus la réabsorption du second photon est probable.

Nom de l'élément	I émission relative /119/	Facteur d'exal- tation $\frac{I(\text{résonance})}{I(\lambda \text{ résonance} - 2 \text{ nm})}$	$A(s^{-1})$	$(A)^{-1}(s)$
cadmium $\lambda = 228.8 \text{ nm}$	1 500	3 - 4	$5.8 \cdot 10^8$	$0.17 \cdot 10^{-8}$
cuivre $\lambda = 324.75 \text{ nm}$ $\lambda = 327.39 \text{ nm}$	5 000 2 500	50 25	$1.39 \cdot 10^8$	$0.72 \cdot 10^{-8}$
molybdène $\lambda = 323.39 \text{ nm}$	1 100	5	non répertoriée	/
erbium $\lambda = 100.8 \text{ nm}$	1 100	9	$2.6 \cdot 10^8$	$0.38 \cdot 10^{-8}$

Cependant, il convient de noter que si l'effet de photoionisation est conditionné en premier chef par les sections efficaces des transitions  $M \rightarrow M^*$ , les sections efficaces d'ionisation à partir de l'état intermédiaire  $M^* \rightarrow M^+$  interviennent également. Celles-ci sont vraisemblablement différentes des premières et malheureusement elles demeurent inconnues.

Il n'est donc pas possible de choisir la longueur d'onde adéquate pour obtenir l'effet de résonance maximum en se basant uniquement sur les valeurs des intensités relatives des raies d'émission (ou d'absorption) telles qu'elles sont répertoriées dans les différentes tables /119/134/. Il faut tenir compte également du coefficient A, qui doit être le plus faible possible pour une transmission permise. Malheureusement, les valeurs de A connues ne le sont que pour un nombre restreint de transitions et ce pour un nombre également restreint d'éléments.

**E - CONCLUSION**

L'effet de la variation de la longueur d'onde lors de l'analyse d'échantillons solides par microsonde LAMMA couplée avec un laser à colorant accordable s'est avéré non négligeable. En effet, nous avons pu mettre en évidence des phénomènes comparables à ceux déjà observés en phase gazeuse par Hurst et ses collaborateurs. De ce fait, les seuils de détection de certains éléments ont pu être notablement abaissés, à condition que des précautions particulières soient prises notamment pour éliminer les effets d'auto-pollution et pour diminuer le plus possible les effets de matrice.

C H A P I T R E I I

ASPECTS MECANISTIQUES DE L'INTERACTION LASER MATIERE  
EN PHASE SOLIDE

A - INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu au cours du chapitre précédent, les effets de matrice lors de l'utilisation de la technique R.I.S. semblent relativement importants même à énergie laser très élevée au point d'impact ; c'est pourquoi dans ce chapitre, nous nous proposons de faire le point sur les aspects mécanistiques de l'interaction laser matière.

Pour ce faire, deux parties seront successivement développées. L'une portera sur les interactions dans un domaine d'irradiances relativement élevées ( $10^9-10^{12}$  W.cm<sup>-2</sup>) se rapportant plus précisément à la partie expérimentale du chapitre précédent (résonance des atomes), tandis que l'autre sera consacrée aux interactions dans un domaine d'irradiances moindres ( $10^5-10^8$  W.cm<sup>-2</sup>) relatives à l'ionisation des molécules organiques.

B - INTERACTION LASER-SOLIDES A IRRADIANCES ELEVEES ( $10^9-10^{12}$  W.cm<sup>-2</sup>)

1. Description générale / 136/.

En premier lieu, il y a absorption photonique à la surface du solide, et ce, pendant un intervalle de temps très court ( $10^{-12}-10^{-13}$  s). Durant cette étape, une variation très brutale de la température électronique et de la réflectivité de l'interface a lieu. Le changement de réflectivité se fait de sorte que la surface, déjà perturbée par les premiers photons incidents, continue à absorber la majeure partie de l'énergie radiative susceptible d'interagir avec le solide. A ce stade, l'énergie transmise au réseau est quasi négligeable (effet d'écran).

Il y a formation ensuite d'un plasmon constitué de paires "électron-trou". Celui-ci peut être soit un plasmon de surface, localisé à l'extrême surface ou, encore sur une épaisseur de une à deux couches atomiques, soit un plasmon de volume localisé dans les couches plus profondes de l'échantillon.

Suivant les propriétés du matériau utilisé, le type de plasmon généré est différent : Ainsi pour les isolants, seule l'induction d'un plasmon de surface est à envisager, tandis qu'évidemment pour les échantillons métalliques, les deux types de plasmons doivent être considérés.

Après leur génération, les paires "électron-trou" constituant les différents plasmons échangent de l'énergie avec le réseau en induisant l'émission de particules et de photons. (expansion du plasma).

L'ordre d'émission est généralement le suivant :

- émission d'électrons
- de photons UV, visibles
- d'atomes neutres, excités et ionisés.

Le déroulement des différentes étapes antérieures à l'émission de particules est pratiquement instantané (durée généralement très inférieure à la nanoseconde).

Tandis que l'émission des particules s'échelonne sur un intervalle de temps très variable pouvant aller de quelques nanosecondes à plusieurs dizaines de microsecondes selon le laser utilisé (durée d'impulsion, longueur d'onde,...) et le type de matériau irradié.

## 2. Description des principaux paramètres influant sur l'atomisation des échantillons

### a) Paramètres géométriques des échantillons

Le paramètre géométrique est d'une importance capitale lors de la formation et de l'expansion du plasma; ainsi l'analyse de films ou de particules peut être schématisée suivant la figure (32).

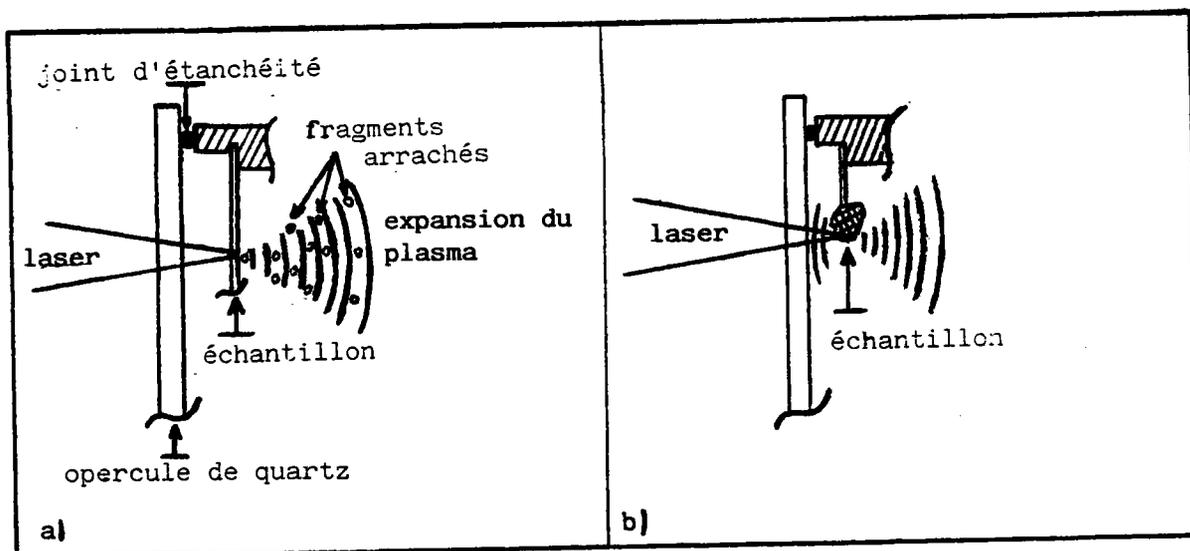


Figure 32: Schéma des différents modes d'expansion du plasma

- a) analyse d'un film très fin avec éjection mécanique de fragments non ionisés.  
 b) analyse d'un échantillon sous forme de particule (similarités avec l'analyse en réflexion.)

Dans le cas de l'analyse d'un film fin (Fig. 32 a), le champ électrodynamique du faisceau laser est suffisant pour provoquer l'éjection mécanique de la majeure partie du film au niveau de l'impact, afin qu'il puisse y avoir établissement d'un plasma important.

Dans le cas de l'analyse d'échantillons plus "massifs" (Fig. 32 b) par contre, à irradiance équivalente, les phénomènes d'arrachement mécanique sont moindres. De ce fait, le plasma induit est beaucoup plus important.

Remarque : L'expansion du plasma dans le cas d'échantillons "massifs" peut se faire dans les deux sens, suivant la direction des photons incidents. Ce mécanisme d'expansion du plasma est similaire à celui induit lors de l'irradiation d'échantillons en réflexion. Par contre, lors de l'analyse de films fins, l'expansion du plasma ne se fait uniquement que dans le sens de la propagation des photons incidents /136/.

## b) Propriétés structurales des échantillons

Les mécanismes d'induction du plasma sont conditionnés en outre par les propriétés structurales des échantillons.

Ainsi, l'interaction laser-diélectriques (en général peu ou pas conducteurs) engendrera un plasma moindre en comparaison de l'interaction laser-métal, du fait des propriétés de conduction des matériaux et des plasmons générés.

On trouvera ici regroupés les principaux paramètres liés à l'efficacité d'une radiation à induire la formation d'un plasma :

- propriétés électroniques de l'échantillon : métal, semi-conducteur ou isolant
- coefficient d'absorption du rayonnement
- rendement d'éjection de particules lié vraisemblablement à l'énergie de réseau
- coefficient de diffusion du plasmon

Néanmoins, le contrôle de ces différents paramètres est très difficile, c'est pourquoi généralement leurs effets respectifs sont évoqués de façon qualitative.

## 3. Particularités observées lors de l'analyse d'échantillons avec effet de résonance par LAMMA-R.I.S.

### a) Effet de résonance proprement dit

Comme nous venons de le dire, l'émission d'atomes neutres excités ou ionisés a lieu pratiquement aussitôt l'arrivée des premiers photons incidents, et s'échelonne ensuite pendant une durée qui peut être relativement longue par rapport à la durée totale de l'impulsion (12-15 ns) (Cf description du LAMMA en première partie de ce mémoire).

De plus, la vitesse d'expansion du plasma généré est bien évidemment inférieure à la vitesse de la lumière.

De ces faits, des effets de résonance observés avec notre montage lors de l'étude de certains métaux sont tout à fait explicables, puisque en définitive, nous pouvons appliquer les processus classiques de la technique R.I.S., valables uniquement en phase atomisée, aussitôt après la phase transitoire de génération du plasma.

Les différences de comportement observées lors de nos expérimentations par rapport aux résultats escomptés par application de la théorie classique de R.I.S. ne peuvent alors être impartis qu'à cette étape transitoire.

De ce fait, nous allons essayer à présent de mettre en parallèle les phénomènes particuliers observés lors de nos expérimentations avec les différents facteurs susceptibles d'intervenir lors de cette étape.

Nota : Winograd et coll /127/ utilisent quant à eux les propriétés de la technique R.I.S. après avoir bombardé le solide à analyser d'ions  $Ar^+$ .

#### b) Différences d'exaltation observées lors de l'analyse de divers types d'échantillons

Comme nous l'avons stipulé au cours du chapitre précédent, l'analyse "en résonance" de cristaux contenant un élément particulier (tel le cadmium) se traduit toujours par un facteur d'exaltation beaucoup plus important que l'analyse de film polymérique dopé en ce même élément.

Ceci est vraisemblablement dû au fait que l'analyse de solide sous forme particulière par LAMMA tend vers un mode d'analyse en réflexion, où l'efficacité de la formation du plasma est maximale, conformément à la remarque concernant l'influence de la géométrie de l'échantillon, sur l'induction des plasmas faite précédemment (Cf Fig. 32).

Les effets de matrice mis en évidence lors de l'analyse de différents films polymériques dopés en cuivre peuvent être quant à eux expliqués par leurs différences structurales (coefficient d'absorption photoniques, rendement de thermalisation des paires électron-trous par émission de particules,...)

c) Effet d'élargissement de la largeur des raies d'exaltation

Dans tous les cas, les largeurs de raies obtenues lors des études de l'influence de la longueur d'onde sur l'ionisation des métaux, étaient relativement importantes (0.4 - 0.7 nm) comparativement aux largeurs de raies obtenues lors de ce même type d'étude: Cf. à ce propos, les résultats de Fassett sur des largeurs de raies de l'ordre de l'ångström sont présentées avec une étape de thermalisation de l'échantillon par filament de rhénium. /125/.

On peut essayer d'argumenter ce fait par un certain nombre de paramètres qui sont propres à notre montage LAMMA R.I.S.

° Effets de la valeur relativement élevée de l'irradiation

L'élargissement des raies observées pouvait être dû en premier lieu à un effet Doppler. Cependant, en calculant la largeur de bande théorique par la formule classique /137/:  $\Delta \lambda = 7.16 \cdot 10^7 \cdot (T/M)^{1/2}$  et ce pour une température de plasma de  $10^4$  K, on obtient à peine plus de  $3 \cdot 10^{-3}$  nm comme largeur de raie à mi-hauteur ( $\lambda = 324.75$ , par exemple, cas de la résonance du cuivre). La température évoquée ici correspond à la température par excès atteinte lors de l'analyse par LAMMA de films polymères fins du même type que les nôtres. Celle-ci est issue des calculs proposés par Fürstenau /138/.

De ce fait, l'effet Doppler n'est certainement pas l'effet dominant lors de nos expérimentations.

On pouvait également penser, que ce phénomène était dû à la fréquence élevée, dans cette gamme d'énergie, du cycle de Rabi dans le plasma ( $M^0 \rightleftharpoons M^*$ ).

Mais dans notre gamme d'irradiance, ce phénomène apparaît en réalité négligeable.

En effet, plusieurs travaux annoncent des largeurs de bandes d'environ  $0.1 \text{ \AA}$  (avec dédoublement des pics) pour des irradiances de l'ordre de  $10^8 - 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$  /139/.

° Effet de la pression

La pression est aussi un des paramètres très importants conditionnant les valeurs des largeurs de raies lors des processus d'absorption photonique. On mentionnera à cet effet les résultats publiés par Hurst et Coll /105/ concernant d'une part l'ionisation "résonante" du césium menée à 317 torrs (Cf chapitre I) où la largeur de raie est de l'ordre de 0.7 nm et, l'ionisation "résonante" du xénon menée sous  $10^{-6}$ - $10^{-7}$  torr d'autre part où la largeur de raie à mi-hauteur est de l'ordre de 0.2 Å.

Cet argument peut être justifié à l'aide d'un modèle très simple décrivant l'évolution de la pression durant l'impulsion laser (durée totale pendant laquelle les phénomènes de R.I.S. ont lieu).

Les calculs présentés ici ne se veulent bien entendu que purement indicatifs.

Considérons le cas de l'analyse d'un échantillon solide de masse volumique :  $1\text{g/cm}^3$ , où l'analyse porte sur  $1\ \mu\text{m}^3$  de matière (ordre de grandeur du volume analysé par LAMMA). Supposons que toute la matière soit atomisée et se comporte comme un gaz parfait dès le début de l'interaction. Supposons en outre que la valeur de la température du plasma (avant expansion) soit de  $10^4$  K (valeur par excès Cf § précédent) et que la masse de chaque entité soit, par exemple, de 150 uma.

La vitesse des particules est alors donnée par la relation issue de la cinétique des gaz parfaits.

$$E_{\text{cinétique}} = \frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2} \Rightarrow v = (3kT/m)^{\frac{1}{2}}$$

avec k : constante de Boltzmann

T : en kelvins

$$\text{et } m = \frac{150 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{+23}} = 25 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

La vitesse obtenue est égale à  $1.3 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ . On peut alors calculer l'expansion du volume dans le vide au bout de 15 ns (durée d'impulsion) en considérant que l'échantillon à  $t = 0$  soit un cube élémentaire de côté  $x = 10^{-6}$  m chauffé à 10 000 K.

A  $t = 15$  ns, le côté sera égal à :

$$10^{-6} + 1.3 \cdot 10^3 \cdot 15 \cdot 10^{-9} = 20.5 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Ainsi le volume est passé de  $1 \mu\text{m}^3$  à  $8.6 \cdot 10^3 \mu\text{m}^3$  au bout de 15 ns.

Sachant que la pression d'un gaz parfait est donnée par la relation

$$P = nkT \text{ avec } n : \text{ nombre de particules par } \text{m}^3 \text{ ici égale à } 4 \cdot 10^{27}$$

on a :

$$P_{t=0} = 4 \cdot 10^{27} \cdot (1.38 \cdot 10^{-23}) \cdot 10^4 = 5.5 \cdot 10^8 \text{ Pa}$$

ou  $4.18 \cdot 10^6$  torrs

Si l'on admet que durant l'expansion, la température reste invariante, on peut appliquer la relation suivante issue de la théorie des gaz parfaits

$$\frac{P_{t=0}}{P_t} = \frac{V_t}{V_{t=0}}$$

Ainsi, la valeur de la pression au bout de 15 ns est :

$$P_{15\text{ns}} = \frac{1 \cdot (4.18 \cdot 10^6)}{8.6 \cdot 10^3} = 480 \text{ torrs}$$

Ce simple calcul montre bien que la pression régnant au sein du plasma durant l'absorption est non négligeable puisqu'elle ne passe que de  $4.18 \cdot 10^6$  torrs à 480 torrs.

On notera aussi que cette valeur de 480 torrs est une valeur par défaut car la détente du plasma n'est vraisemblablement pas isotherme.

Il est alors possible d'attribuer l'effet d'élargissement des raies, observé lors de toutes nos expérimentations, à la forte pression initiale du plasma formé.

Par ailleurs, nous avons aussi remarqué que l'effet d'exaltation était très progressif. On se souviendra à ce sujet du seuil de détection du cuivre qui passait de 20 ppm à 266 nm à 2 ppm à 330 nm ; ces deux longueurs d'onde n'étant pas répertoriées comme transitions particulières vis à vis de cet élément.

Néanmoins, il convient d'être prudent lorsque l'on veut comparer des seuils de détection d'un même élément à deux longueurs d'onde relativement éloignées, car la microsonde LAMMA requiert l'emploi d'un faisceau laser préalablement calibré par un "pin hole" ( $\varnothing 50 \mu$ ) d'une part et d'une

lentille de focalisation d'autre part. Cette dernière engendre une surface d'onde d'interaction sphérique qui a pour conséquence l'introduction d'un paramètre expérimental supplémentaire à savoir : la position relative du point focal avec le solide, qui varie bien entendu avec la longueur d'onde (achromatisme).

Puisque la focalisation sur l'échantillon s'effectue toujours à l'aide du laser "pilote" HeNe, il est bien évident que selon que l'on irradie à 220 ou 320 nm, le point focal n'est pas situé dans un même plan et que, de ce fait, l'énergie utile déposée sur l'échantillon est différente.

#### 4) Conclusion

Le système LAMMA-R.I.S. ne nous permet pas dans l'état actuel des choses d'exploiter au maximum les propriétés de la technique R.I.S., puisque les rendements d'atomisation des échantillons irradiés à courtes longueurs d'onde (UV) est vraisemblablement moindre que dans l'IR: plasma plus chaud.

De ce fait, nous sommes tributaires des effets de matrice de l'échantillon. On peut envisager l'utilisation d'un second laser  $\text{CO}_2$  pour effectuer l'atomisation préalable de l'échantillon. Nous serions alors tout à fait dans la configuration utilisée par Hurst (Cf chapitre I c).

Cependant même focalisé, de par le phénomène de diffraction ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  dans le cas d'un laser  $\text{CO}_2$ ), un tel montage ne permettrait plus d'effectuer des analyses aussi "ponctuelles" ( $1-3 \mu\text{m}^2$ ) qu'à présent.

Notre technique microsonde perdrait alors son essence même. Par contre, on peut envisager d'utiliser des durées d'impulsion plus longues, ou des trains d'impulsions très courtes; afin de saturer les processus d'absorption.

C - INTERACTIONS LASER-SOLIDE A IRRADIANCES MODEREES ( $10^5-10^8$  W.cm<sup>-2</sup>)

1. Description générale

Il est très difficile de déterminer les mécanismes propres aux interactions laser-solide dans cette gamme d'énergie, car malgré des conditions expérimentales souvent fort différentes, les spectres de masse obtenus comportent généralement de nombreuses similitudes avec ceux issus de l'utilisation des techniques classiques de désorption douce telles :

La désorption de champ (FDMS), la spectrométrie des ions secondaires (SIMS), la spectrométrie de masse par bombardement d'atomes (FAB) ou la désorption induite par plasma due aux interactions " fragments de fission du <sup>252</sup>Cf-matière" (<sup>252</sup>Cf PDMS). On parle alors d'ionisation par désorption laser. L'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur les processus de désorption laser n'est pas encore totalement élucidée et même souvent controversée. Nous allons tenter au cours de ce paragraphe de faire le point de la situation en tenant compte, bien entendu, de nos résultats expérimentaux.

Selon Cotter /97/ la formation des ions semble être indépendante de la longueur d'onde d'irradiation. Par contre, d'après F. Hillenkamp /96/, il existe une différence mécanistique dans les processus d'ionisation des molécules selon le domaine spectral utilisé.

Ainsi l'ionisation des solides dans l'infrarouge (I.R.) ou le visible serait en faveur de processus thermiques (avec évaporation à la surface du solide d'ions ou de molécules neutres qui pourraient s'ioniser par réactions-molécules (ou par absorption de photons). L'ionisation de molécules par ce mécanisme nécessite, de par l'énergie propre des photons  $h\nu$  et les valeurs des potentiels d'ionisation des molécules, l'absorption d'un grand nombre de photons.

On parle généralement de processus multiphotoniques. Par contre, l'ionisation des solides dans l'U.V., serait plutôt en faveur de processus mono ou bi-photoniques et ce, bien entendu, de par l'énergie photonique bien plus élevée dans ce dernier cas.

A ce stade, les travaux d'Antonov et Egorov / 142 - 146 / sont d'une importance capitale et montrent bien l'aspect évolutif de la compréhension des différents mécanismes de photoionisation en phase solide dans l'U.V.

En 1980, Antonov et Coll/142/ montrent que pour une même énergie laser très faible ( $2 \cdot 10^5 \text{ W.cm}^{-2}$ ), le rendement d'ionisation d'un monocristal d'anthracène est dix fois plus important à 219 nm qu'à 308 nm.

Afin d'exclure d'éventuels processus d'ionisation thermique, celui-ci a calculé l'élévation de température du monocristal durant l'interaction.

La valeur obtenue alors n'excédait pas 2.5 K pour  $\lambda = 249 \text{ nm}$ . (Cette élévation de température a été calculée en prenant un coefficient de réflexion de 15 % (incidence du laser à  $83^\circ$ ) un facteur d'absorption de  $5.5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  et une capacité calorifique de  $209 \text{ J.mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$ ).

L'augmentation du rendement d'ionisation a alors été mise en relation avec l'augmentation du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  ( $\text{l.cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ ) de l'anthracène qui passe de  $10^3$  pour  $\lambda = 308 \text{ nm}$  à  $5.5 \cdot 10^4$  pour  $\lambda = 249 \text{ nm}$ .

Antonov propose alors différents mécanismes de photoionisation du solide selon les longueurs d'onde utilisées.

A 249 nm ( $\approx 5 \text{ eV}$ ), il opte pour un mécanisme d'ionisation des molécules d'anthracène en phase solide (dans le cristal ou adsorbées sur la surface) puisque l'énergie des photons ( $h\nu$ ) est supérieure au niveau d'énergie de la bande de conduction  $E_g$  ( $E_g \approx 4.1 \text{ eV}$ ) dans le cristal (Cf ci-après.)

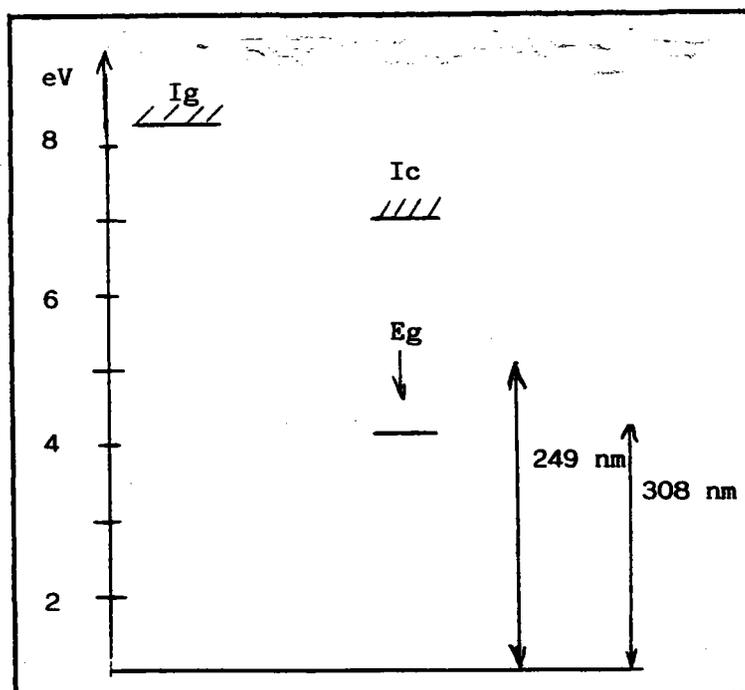


Diagramme de quelques niveaux d'énergie de l'anthracène.

( $I_g$ : Potentiel d'ionisation de l'anthracène gazeux,  $I_c$ : Potentiel d'ionisation du cristal d'anthracène étudié).

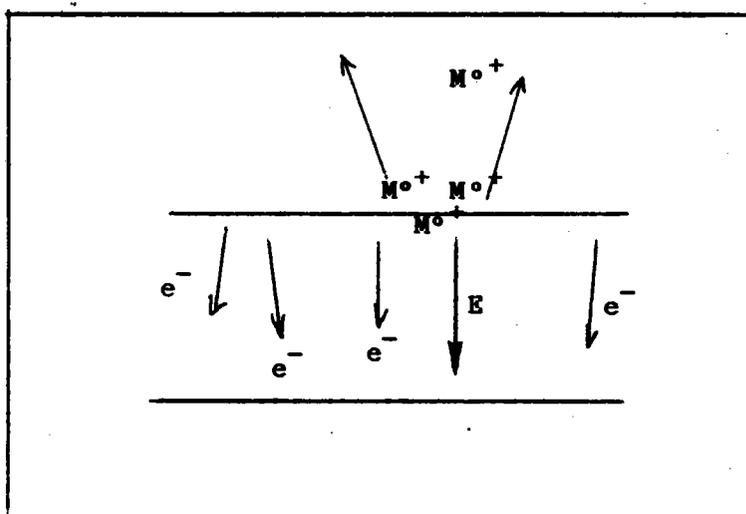
Ce mécanisme est d'ailleurs tout à fait en accord avec celui préconisé par Jarnagin /47/.

Pour l'ionisation à longueur d'onde plus élevée, Antonov hésite par contre entre les deux mécanismes suivants:

Le premier fait appel à l'ionisation totale des molécules en phase solide par absorption successive de deux photons  $h\omega_1$  :

$(M(\omega_1, \omega_1 e^-) M^+)$ . Celui-ci peut alors être mis en parallèle avec les mécanismes d'ionisation des molécules piégées dans certains verres. /139/

Antonov justifie alors l'augmentation du flux d'énergie nécessaire à la mise en évidence du pic de masse par la diminution des sections efficaces d'ionisation, puisque celles-ci sont directement liées au nombre d'étapes intermédiaires. En effet, l'absorption successive de photons afin d'amener les molécules dans des états excités métastables intermédiaires avant l'ionisation, nécessite beaucoup plus d'énergie (produit des différentes sections efficaces impliquées) que l'ionisation directe de la molécule par un processus mono-photonique. L'auteur stipule ensuite, qu'après cette étape de formation des ions en phase solide, ceux-ci sont éjectés par des forces électriques issues de répulsions coulombiennes des ions entre eux, puisque l'énergie cinétique des électrons (créés au sein du solide aussitôt l'interaction), est telle que ces derniers pénètrent dans le cristal jusqu'à environ  $50 \text{ \AA}$  (Cf schéma ci-dessous).



Le second mécanisme suggéré fait appel quant à lui à une étape préalable de thermalisation conduisant à la désorption du cristal, de molécules neutres (en phase gazeuse) (et d'une faible quantité d'ions) susceptibles d'absorber ensuite des photons pour dépasser leur potentiel d'ionisation.

Courant 1982, Antonov et Coll /146/ étudient l'influence de la durée des impulsions laser sur la désorption des ions moléculaires issus de l'adénine.

Pour ce faire, ils utilisent deux lasers :

L'un émettant à 266 nm avec une durée d'impulsion de 30 ps et l'autre émettant à 249 nm avec une durée d'impulsion de 20 ns. Après avoir vérifié que la tension de vapeur de l'adénine n'était pas suffisante pour donner lieu à l'obtention de spectres (irradiation de l'échantillon à incidence rasante), les auteurs rapportent que le seuil de détection du pic moléculaire est d'une part conditionné par la fluence (nombre de photons par unité d'aire) du laser (et non sa puissance) et d'autre part par le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de l'échantillon.

Ainsi, à 249 nm ( $\tau=20$  ns), le seuil de fluence nécessaire à la détection du pic moléculaire est de  $8 \cdot 10^{-4} \text{ J.cm}^{-2}$  pour  $\epsilon=3.8 \cdot 10^4$ , alors qu'à 266 nm ( $\tau=30$  ps) il est de  $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ J.cm}^{-2}$  pour  $\epsilon=1.6 \cdot 10^5$ .

Afin de contrôler un éventuel processus de thermalisation les auteurs ont ensuite étudié le flux de molécules neutres émis après l'irradiation du solide.

Il ont alors focalisé un laser Yag-Nd quadruplé ( $\lambda=266$  nm,  $\tau=30$  ps) sur l'échantillon, et ont orienté un laser excimère à fluorure de krypton ( $\lambda=249$  nm,  $\tau=20$  ns) de façon à irradier la phase susjacente du solide. (l'émission des ions a été suivie par un spectromètre à temps de vol classique).

A longueur d'onde relativement élevée (266 nm), ils ont pu détecter une quantité non négligeable de molécules neutres et ce, même à fluence très faible. (Seuil de détection du pic  $M^{0+}$ ).

Cette émission de molécules neutres, contrôlée par photoionisation à irradiance incidente, allait en augmentant, bien entendu, lorsque la fluence augmentait.

A ce propos, on notera qu'à 266 nm l'énergie des photons est bien évidemment inférieure au niveau supérieur d'énergie de la bande de conduction dans le cristal d'adénine étudié ( $E_g = 4.9$  eV;  $\lambda = 266$  nm:  $h\nu = 4.66$  eV).

Ces résultats confortent la thèse de l'ionisation des cristaux d'anthracène à longueur d'onde relativement élevée où une étape de thermalisation de l'énergie radiative précède l'ionisation proprement dite, (308 nm par exemple, voir précédemment).

Malheureusement, l'auteur n'a pas présenté une étude similaire avec une interaction laser-solide à 249 nm pour laquelle l'énergie des photons était supérieure au niveau  $E_g$  de la bande de conduction de l'adénine. (irradiation du cristal à 249 nm + contrôle de l'émission des molécules neutres à 249 nm aussi.)

Courant juin 1983, l'équipe d'Egorov est beaucoup moins conciliante et infirme la possibilité des différents mécanismes d'ionisation des solides en phase gazeuse suivant les domaines d'irradiation proposés par Antonov et Coll /143/ :

Egorov affirme que, quelle que soit la longueur d'onde d'irradiation du solide, il existe toujours une étape de thermalisation de l'échantillon préalable suivie de l'émission de molécules neutres (et d'ions bien sûr en très faible quantité) photoionisées ensuite au cours de l'impulsion laser qui a induit leur désorption.

Pour ce faire, il met en parallèle l'évolution des rendements d'ionisation avec l'évolution de la cinétique d'émission de molécules neutres à différentes températures.

Ainsi, il montre que l'émission d'ions d'un cristal d'adénine, thermostaté à 200 K et à 300 K suit approximativement la loi de désorption des molécules neutres à savoir :

$$W_{\text{désorbé}} = K \exp(-E_a/kT)$$

avec  $E_a$  = énergie d'adsorption

$k$  = constante de Boltzmann

$T$  = température en kelvins

Il montre ensuite que le produit de la fluence par le coefficient d'absorption molaire (énergie de thermalisation) obtenu au cours des expérimentations menées par Antonov sur les cristaux d'adénine (et décrites ci-dessus) est du même ordre de grandeur lorsque l'on passe de 249 nm à 266 nm, puis-

que celui-ci vaut respectivement 30.4 et 24.

$$(\lambda = 249 \text{ nm} - \epsilon = 3.8 \cdot 10^4 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} - \phi = 8 \cdot 10^{-4} \text{ J.cm}^{-2}, \\ \lambda = 266 \text{ nm} - \epsilon = 1.6 \cdot 10^5 \text{ l.mole}^{-1} \text{ cm}^{-1} - \phi = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ J.cm}^{-2}).$$

Courant Aout 1983, Egorov et Antonov /145/ publient un travail sur l'application de ce mécanisme en deux étapes (thermalisation puis photoionisation en phase gazeuse) à la désorption d'anthracène adsorbé sur du graphite.

Afin de mettre à profit les résultats qu'ils avaient obtenus ultérieurement et précédemment décrits, les auteurs ont optimisé l'étape de thermalisation en utilisant un laser émettant dans l'I.R. ( $\text{CO}_2$ ) et l'étape de photoionisation proprement dite en utilisant un laser émettant dans l'U.V. (KrF).

Cette approche chronologique des mécanismes d'ionisation à irradiance modérée est assez significative quant au caractère évolutif de l'appréhension de la photoionisation en phase solide.

Néanmoins, un paramètre, à notre avis très important, n'a jamais été pris en considération au cours de ces études. Il s'agit de l'énergie de réseau.

En effet, les auteurs ont comparé successivement l'ionisation de l'anthracène et l'ionisation de l'adénine, et ont transposé des résultats obtenus pour l'un à l'autre. Pour notre part, nous pensons que les premières conclusions d'Antonov sont tout à fait plausibles du fait de la faible énergie du réseau des cristaux d'anthracène; nos résultats vont d'ailleurs dans ce sens. Malheureusement, les travaux d'Antonov sont encore trop incomplets pour élucider totalement les processus d'ionisation en phase solide.

Il manque à notre avis une expérimentation de contrôle de l'émission des molécules neutres après l'interaction à très faible fluence du laser à 249 nm avec un cristal d'adénine d'une part et avec un cristal d'anthracène d'autre part.

Si au cours d'une telle expérimentation il s'avèrait que l'émission de molécules neutres soit négligeable, les mécanismes évoqués par Antonov seraient confortés. Utilisant le couplage "laser à colorant- LAMMA" nous avons essayé d'appréhender ces différents mécanismes en étudiant quelques molécules particulières.

## 2. Résultats expérimentaux

### a) Etude de la désorption laser de complexes organométalliques à différentes longueurs d'onde d'irradiation

Nous avons étudié d'une part l'ionisation du complexe d'acétyl acétonate de cadmium et, d'autre part, celle du complexe d'acétylacétonate de cuivre.

Dans les deux cas, les résultats obtenus ont été très similaires, c'est pourquoi, nous ne décrivons ici que le comportement du complexe de cadmium.

Quelles que soient les longueurs d'onde d'irradiation, le pic de masse du complexe n'a pas pu être obtenu; et ceci à faible (irradiance seuil), ou à forte irradiance.

Les spectres comportaient systématiquement des pics correspondant au métal et, à des ions de recombinaison de type  $(2M - L)^+$ ,  $(2M - L - CH_2)^+$ , (M masse molaire du complexe et L masse molaire du ligand), caractéristiques de réactions ions-molécules au sein du plasma.

Néanmoins lorsque la longueur d'onde d'irradiation correspondait exactement à la longueur d'onde d'une transition fortement permise du métal complexé ( $\lambda = 228.8 \text{ nm}$ ,  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  pour Cd par exemple) une exaltation considérable du rendement d'ionisation de ce dernier a pu être observée, et ce, même au seuil minimal d'énergie nécessaire à l'obtention de spectres ( $0.01 \mu\text{J}$ , Cf Fig. 23).

De par les valeurs des énergies seuils ( $0.01 - 0.04 \mu\text{J}$ ) et les caractéristiques spectrales obtenues lors de ces différentes expérimentations, il semble que l'ionisation de ces composés par LAMMA, soit régie par un mécanisme très proche de celui préconisé par Egorov /143/: Ionisation en deux étapes où l'énergie laser induit l'émission de molécules neutres dans un premier temps et provoque ensuite la photoionisation de ces dernières.

b) Etude de l'ionisation du 9 nitroanthracène à différentes longueurs d'onde

Parmi les longueurs d'onde disponibles à la sortie du laser à colorant, nous avons choisi la longueur d'onde pour laquelle le rendement d'effet laser était maximal .

(  $\lambda$  fondamental colorant = 573 nm - Rhodamine 590 en solution dans le méthanol.)

De ce fait, après passage de cette radiation au travers de l'optique décrite au cours de la première partie de ce mémoire, les longueurs d'onde disponibles étaient soit 286.5 nm, soit 225.7 nm et ce, par simple rotation du prisme séparateur situé à la sortie du laser à colorant.

Le changement de longueur d'onde ( $\lambda = 286.5 \text{ nm} \rightarrow \lambda = 225.7 \text{ nm}$ ) ne s'est pas traduit par une diminution notable du seuil d'énergie de mise en évidence des pics moléculaires.

Ainsi, le seuil d'énergie nécessaire à la caractérisation du 9 nitroanthracène a toujours été de l'ordre de 0.6  $\mu\text{J}$ .

Ce seuil d'énergie semble d'ailleurs particulièrement élevé en comparaison de celui des complexes organométalliques précités. D'ailleurs de par les valeurs relativement élevées du coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  ( $\text{l. mole}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) :  $\epsilon_{256.5} \approx 31 \cdot 10^5$ ,  $\epsilon_{225.7} \approx 49 \cdot 10^5$ , ce comportement semble anormal (Cf Fig. 33).

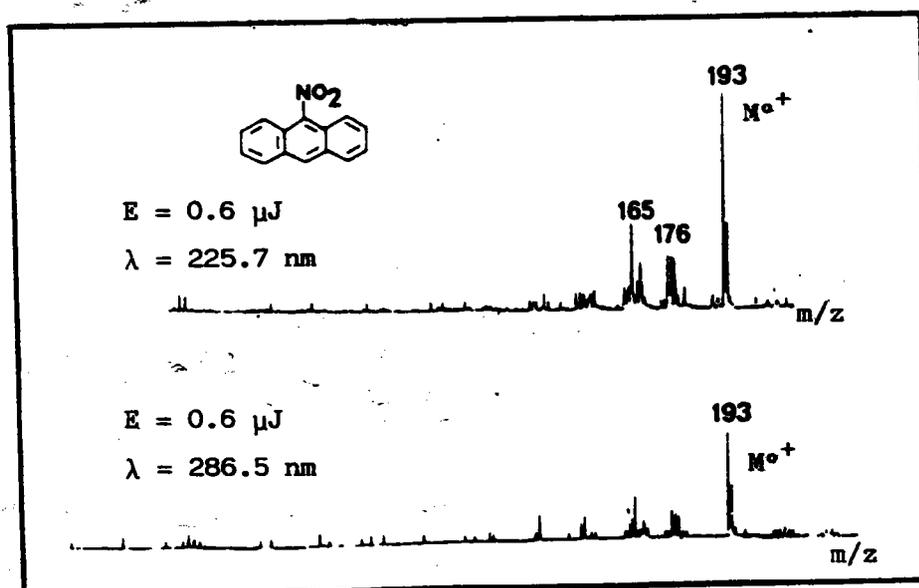


Figure 33: Spectres d'ions positifs du 9-nitroanthracène.

Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'étude du 2 aminopyrène /87/ (Cf Fig. 34 ).

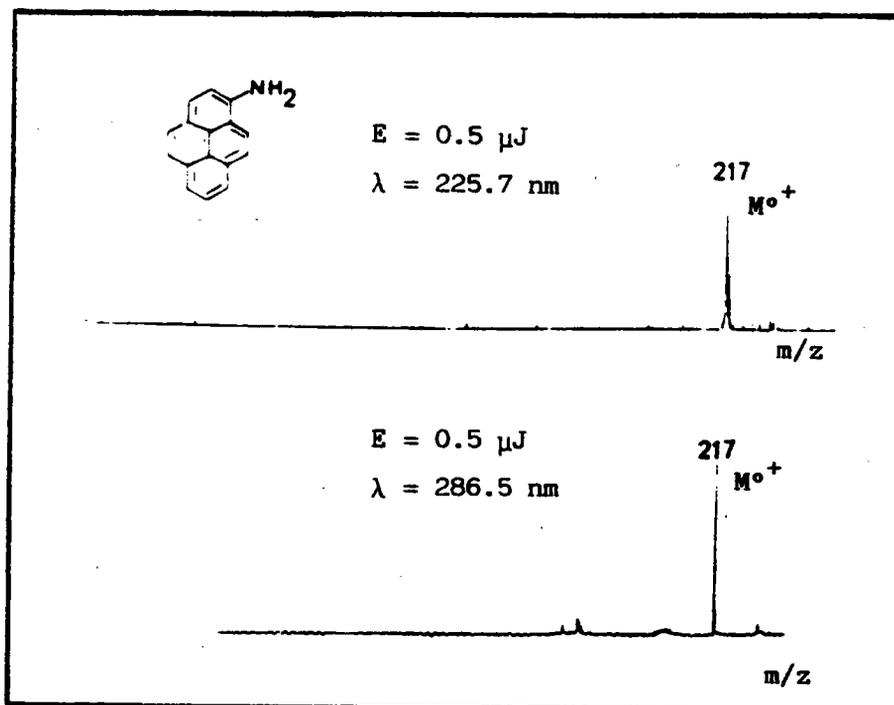


Figure 34: Spectre d'ions positifs du 2-aminopyrène.

Nota : L'analyse en ions négatifs de ce deux composés nécessite des seuils d'énergie moindres, mais néanmoins de l'ordre de 0.05  $\mu\text{J}$  quelle que soit la longueur d'onde utilisée.

### c) Etude de l'ionisation à différentes longueurs d'onde de l'anthracène

Dans un premier temps, nous avons analysé des films cryptocristallins obtenus après évaporation d'une solution toluénique d'HAP sur des grilles classiques de microscopie électronique (G 400 -  $\varnothing$  3.2 mm) adaptées au porte échantillon de la microsonde LAMMA.

Les résultats obtenus alors ont été fort différents de ceux concernant l'analyse du 9 nitroanthracène. Ainsi, le seuil d'énergie à partir duquel le pic moléculaire  $\text{M}^{\bullet+}$  (et son satellite dû au pourcentage isotopique du carbone 13) est passé de 0.05  $\mu\text{J}$  pour  $\lambda = 286.5 \text{ nm}$  à 0.003  $\mu\text{J}$

pour  $\lambda = 225.7$  nm. Dans ce dernier cas, ( $\lambda = 225.7$  nm et  $E = 0.003 \mu\text{J}$ ) l'obtention de spectres à toujours été conditionnée par la nécessité de focaliser le faisceau laser sur le bord du cristal.

(On notera que parmi tous les résultats précités, cette dernière spécificité n'est valable que pour ce cas particulier)

Nous avons porté ensuite notre attention sur l'analyse de cristaux d'anthracène (analyse de l'anthracène sous sa forme commerciale). Les résultats quant aux seuils d'énergie nécessaires à l'obtention de spectres ont été alors assez différents puisque ces derniers sont passés de  $0.1 \mu\text{J}$  pour  $\lambda = 286.5$  nm à  $\approx 0.05 \mu\text{J}$  pour  $\lambda = 225.7$  nm et ce, sans condition de position relative "point d'impact-échantillon" particulière.

L'évolution des seuils de détection lors de l'évolution de la longueur d'onde ( $286.5$  nm  $\rightarrow$   $225.7$  nm) est pour ce composé en accord avec la variation du coefficient  $\epsilon$  qui passe de  $2.4 \cdot 10^2$  pour  $\lambda = 286.5$  nm à  $7.9 \cdot 10^4$  pour  $\lambda = 225.7$  nm.

Des résultats similaires ont été obtenus pour le pyrène avec néanmoins des différences de comportement moindres (Cf Fig. 35)

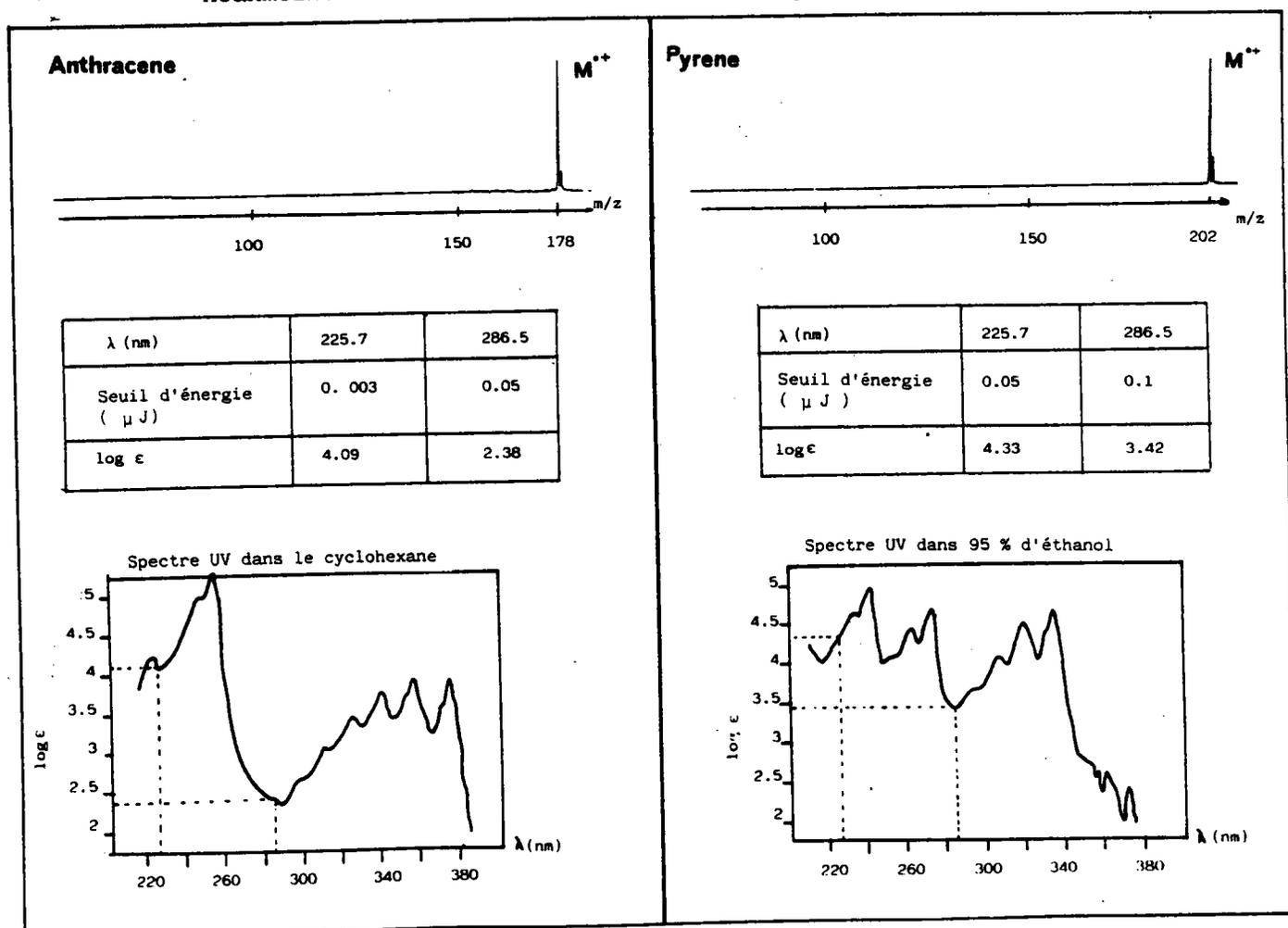


Figure 35: Spectres de désorption de l'anthracène et du pyrène.

Au vu de tous ces résultats, on remarque que les valeurs des coefficients  $\epsilon$  ne conditionnent pas en premier chef les seuils d'énergie nécessaires à la désorption laser des composés étudiés. A ce sujet, on pourra mettre en parallèle les énergies seuils obtenues pour le 9 nitroanthracène à 225.7 nm : 0.6  $\mu\text{J}$  et pour l'anthracène : 0.003  $\mu\text{J}$  ou 0.05  $\mu\text{J}$  selon le mode d'échantillonnage. (les analyses concernant le 9 nitroanthracène et le 2 aminopyrène décrites portaient elles aussi sur des films cryptocristallins).

Il semble plutôt que la désorption laser soit conditionnée en premier lieu par les différentes énergies de réseau\* des échantillons analysés.

Ainsi malgré l'importance du coefficient  $\epsilon$  lors des processus de photoionisation, ce dernier semble supplanté par le paramètre précité.

De par les irradiances utilisées généralement au cours de la majeure partie de ces expérimentations, il semble que le processus d'ionisation soit régi par le mécanisme proposé par Egorov /143/. (mécanisme en deux temps: thermalisation puis, photoionisation de la phase gazeuse générée).

De ce fait, vu les potentiels d'ionisation des différents HAP en phase gazeuse (généralement supérieurs à 7 eV), quelle que soit la longueur d'onde utilisée, l'ionisation s'effectue vraisemblablement par voie biphotonique ( $\lambda = 225.7 \text{ nm} \sim 5.5 \text{ eV}$ ).

Cependant dans le cas particulier de l'analyse du film cryptocristallin d'anthracène à courte longueur d'onde (225.7 nm), il semble que cette affirmation ne puisse pas s'appliquer totalement.

\* Nota : Une étude consacrée à l'évolution des signaux LAMMA émis lors de l'analyse de différents halogénures a, du reste, déjà montré une relation certaine entre l'énergie de réseau des échantillons et leurs rendements d'ionisation /148/.

En effet l'obtention de spectres à énergie seuil ( 0.003  $\mu$ J) a toujours été conditionnée par la nécessité de focaliser le faisceau laser sur le bord de l'échantillon.

Ainsi la valeur seuil d'irradiance employée semble insuffisante pour induire un processus de type "Egorov" faisant intervenir deux sections efficaces d'absorption ( $M^0 \rightarrow M^* \rightarrow M^+$ ).

(On notera que dans les conditions d'analyse ( $10^{-6}$  torr) la tension de vapeur de l'échantillon est non négligeable).

Par contre, on peut imaginer que l'ionisation du film cryptocristallin se fasse au sein du solide par voie monophotonique suivant le mécanisme décrit par Antonov et Coll./142/.

A ce sujet, on notera en outre que l'énergie des photons utilisés ( $h\nu = 5.5$  eV pour  $\lambda = 225.7$  nm) est supérieure au niveau d'énergie le plus élevé  $E_g$  de la bande de conduction de l'antracène: 4.1 eV, vide ante).

Cependant, vu la configuration de notre montage, aucune preuve quant à la validité totale de ce mécanisme n'a pu être obtenue à ce jour.

d) Etude d'un film cryptocristallin de dibenzothiophène à différentes longueurs d'onde / 135/.

Les résultats obtenus concernant cet échantillon sont tout à fait similaires à ceux obtenus lors de l'analyse de films cryptocristallins d'antracène.

Ainsi, à très courte longueur d'onde, le seuil d'énergie nécessaire à l'obtention de spectres avoisinait 0.003  $\mu$ J.

Cependant, dès cette valeur seuil, l'analyse des ions négatifs a montré clairement la formation d'un adduct de formules apparentes  $(M + S - H)^-$ .

Si comme pour l'antracène ( $\lambda = 225.7$  nm,  $E = 0.003 \mu$ J, focalisation sur le bord de l'échantillon) on considère que l'ionisation de ce

produit se fait en phase solide, bien évidemment, la formation de cet adduct s'effectue aussi en phase solide.

Ainsi, ce résultat conforterait la thèse de "désorption vraie" évoquée par F. Hillenkamp où il pourrait y avoir au sein du solide des réactions clivage ou de dismutation avant l'étape de désorption proprement dite des ions formés.

Là encore, dans l'état actuel de nos résultats, nous ne pouvons pas affirmer ou infirmer ce type de mécanisme.

L'analyse à plus haute énergie ( $E > 0.5 \mu\text{J}$ ) et à n'importe quelle longueur d'onde utilisée (225 à 300 nm) a montré aussi systématiquement la présence de cet adduct. (ce dernier apparaît alors aussi en moindre intensité sur les spectres d'ions positifs).

De ce fait, on peut déduire que la formation de cette entité  $(M + S - H)^-$  est possible aussi en phase gazeuse (mécanisme thermique vraisemblablement). Afin de confirmer la formule chimique de l'adduct situé à 215 uma sur nos spectres de masse, nous avons analysé des cristaux de dibenzothiophène à l'aide d'un spectromètre de masse à transformée de Fourier couplé à un laser à  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ). De par la résolution de cet appareil, nous avons déterminé la masse exacte du fragment inconnu à 215 uma et l'avons comparé à la masse calculée du fragment hypothétique  $(M + S - H)^-$ . Les différentes masses obtenues sont les suivantes: (Fig. 36)

$$M_{\text{mesurée}} = 214.998229 \text{ uma}$$

$$M_{\text{calculée}} = 214.999467 \text{ uma}$$

La différence de ces deux masses (Fig. 36) est de l'ordre de  $6.10^{-4}\%$ . De ce fait, nous pouvons affirmer que l'entité mise en évidence au cours de ces expérimentations était bien  $(M + S - H)^-$ . On notera que le domaine de longueur d'onde d'irradiance utilisé ici est fort différent ( $10.6 \mu\text{m}$ ) de celui utilisé tout au long de ce mémoire, le mécanisme d'ionisation est dans ce cas beaucoup plus thermique.

Néanmoins, nous avons précédemment insisté sur le fait que même à forte irradiance, où les processus d'ionisation thermique sont favorisés, il était possible d'obtenir la formation de cet adduct avec notre montage.

De ce fait, la confrontation de ces différents résultats semble tout à fait possible.

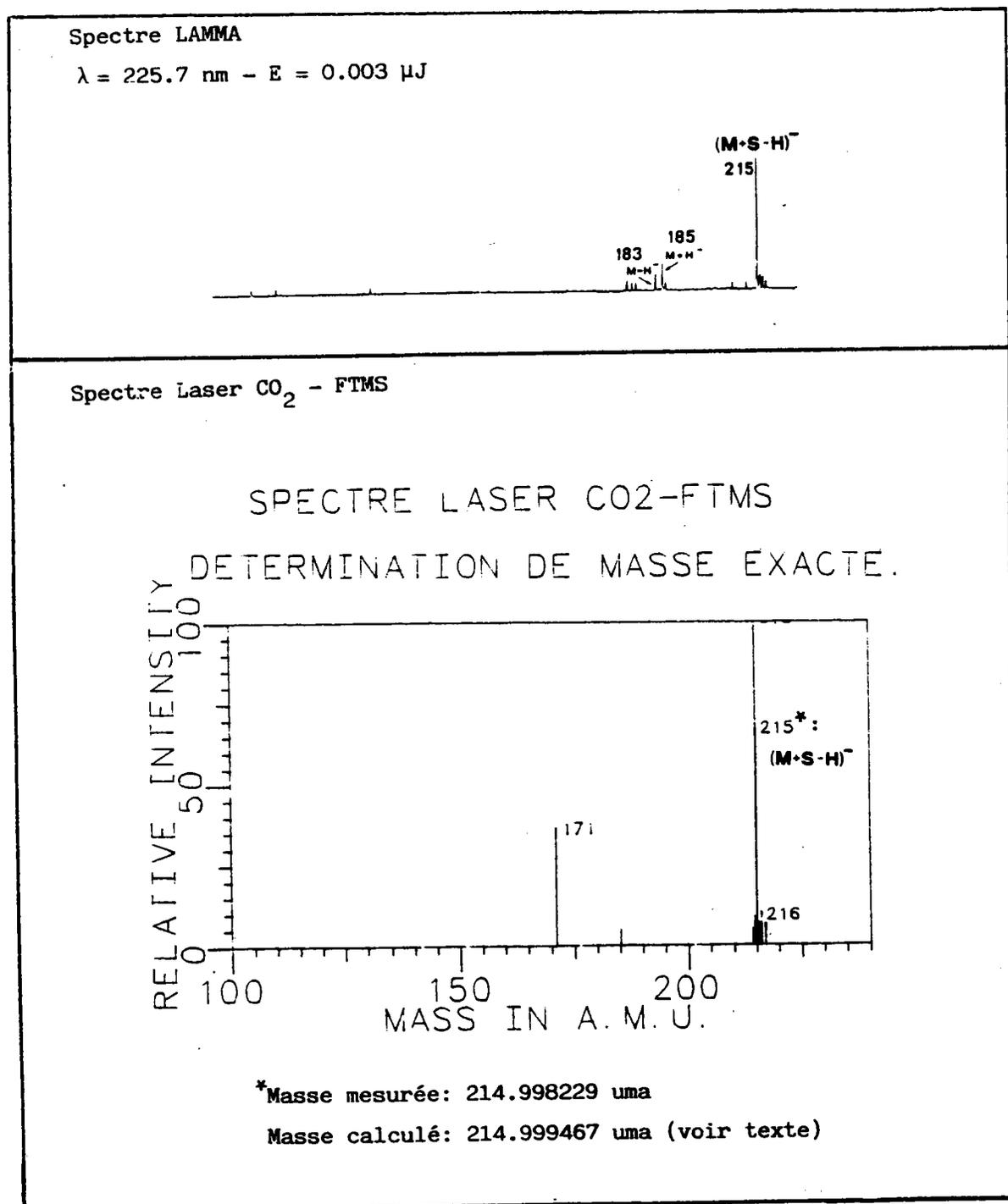


Figure 36: Spectres d'ions négatifs du dibenzothiophène.

Nous remercions la société Nicolet USA (Dr R.B. Cody) pour leur aimable collaboration.

e) Influence de la longueur d'onde lors de la désorption laser HAP adsorbés sur différents supports

Les résultats expérimentaux relatifs à cette étude sont présentés en première partie de ce mémoire.

En pratique, l'influence des différents coefficients d'adsorption molaire des composés adsorbés s'est révélée tout à fait négligeable.

Par contre, à très courte longueur d'onde, il a été possible de désorber à très faibles flux de photons, la majorité des composés adsorbés des différents supports.

Le fait de pouvoir diminuer le flux de photons au cours des analyses menées à très courtes longueurs d'onde a permis alors l'analyse de produits adsorbés sur des particules très fines, qui étaient auparavant ( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) souvent éjectées sans pouvoir donner lieu à spectre.

Vraisemblablement, la mise en évidence des composés adsorbés s'effectue là aussi suivant le mécanisme proposé par Egorov /143/ où la photoionisation a lieu après une étape de thermalisation régie par le produit  $\epsilon \phi$  /146/ (coefficient d'absorption molaire - énergie laser).

Ainsi à coefficient d'absorption moléculaire constant, le fait de diminuer la longueur d'onde d'irradiance permet la diminution du flux de photons pour l'obtention d'un rendement équivalent d'ionisation.

### 3. En conclusion

Les mécanismes d'ionisation à irradiance modérée semblent encore à ce jour relativement complexes. De par la disparité structurale des matériaux étudiés ressort une très grande diversité quant aux résultats obtenus. Néanmoins, la prise en compte d'un certain nombre de paramètres paraît à présent essentielle lors de l'approche de l'ionisation à irradiance modérée.

Vraisemblablement, l'énergie de réseau influe très fortement le seuil d'énergie nécessaire à la mise en évidence des composés.

Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  semble quant à lui intervenir lorsque l'énergie de réseau n'est pas trop importante.

Dans ce cas, une ionisation en phase solide par un processus monophotonique n'est pas à exclure (Cf les résultats obtenus pour des films cryptocristallins d'anthracène analysés à 225.7 nm).

Cependant, le mécanisme proposé par Egorov semble régir la plupart des comportements observés et décrits au cours de ce chapitre.

De ce fait, l'influence de la longueur d'onde ne semble réellement importante que lors de la désorption in situ de composés adsorbés, puisque l'analyse de particules très fines peut être rendue possible.

Néanmoins, on peut imaginer une préparation particulière des échantillons à analyser afin de minimiser leur énergie de réseau et de bénéficier ainsi des propriétés potentielles de la désorption à longueur d'onde variable (analyse à très faible énergie).

D'autres études doivent être conduites ultérieurement pour mieux préciser l'influence de ces différents facteurs.

## C O N C L U S I O N

Les objectifs du laboratoire L.S.M.C.L. étaient au début de ce travail doubles :

- l'étude des potentialités de la microsonde laser LAMMA comme microsonde organique (possibilité de désorber des produits inclus ou à la surface de supports hétérogènes) ;
- le deuxième, lié au précédent consistait en l'exploration des différents paramètres influant sur l'analyse laser ponctuelle des matériaux. Parmi ceux-ci, la variation de la longueur d'onde était en 1982, encore très controversée.

En liaison avec le L.E.C.E.S., nous avons, plus particulièrement exploré la désorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques adsorbés sur les particules aérosols (ou cendres volantes) issues de l'environnement sidérurgique. Ce travail se décompose en deux parties :

la première est consacrée à une mise au point des différentes techniques d'analyses des HAP que ce soit après extraction chimique préalable ou directement en phase solide (globale ou ponctuelle). De cette étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- 1) De nombreux procédés d'extraction sont à l'heure actuelle utilisés et peuvent donner des résultats satisfaisants sachant que si l'on veut obtenir une sélectivité maximale pour les HAP (extraction et purification des extraits) les risques de pertes augmentent.
- 2) Parmi les techniques d'analyses des extraits, la fluorescence avec effet Sphol'skii ou la chromatographie en phase gazeuse couplée par jets supersoniques à la spectrométrie de masse à ionisation laser résonante sont les plus sélectives et les plus précises.
- 3) Parmi les méthodes d'analyses ponctuelles in situ, la microsonde LAMMA semblait d'emblée offrir le plus de possibilités.

De ce fait, nous avons mis au point un protocole d'analyse des HAP in situ par microsonde à impact laser LAMMA comportant deux étapes successives :

- A faible longueur d'onde ( $\lambda \approx 230$  nm), la désorption des HAP est possible par un premier impact laser à faible flux de photons,

ce qui évite l'éjection des particules en cours d'analyse. Sur la même particule, un deuxième impact laser, de plus forte énergie, permet la caractérisation du support, qu'il soit minéral ou non.

Au cours de cette étude, plusieurs particularités ont été observées :

- l'efficacité de la désorption laser s'est avérée fortement dépendante de la nature du support : le seuil de détection est de l'ordre de trentaine de parties par million pour les particules carbonées ou d'hématite alors qu'il avoisine 500 parties par million pour l'alumine ou l'amiante.
- la détection des HAP au niveau particulaire a été réussie sur des aérosols prélevés à proximité d'installations industrielles. Nous avons remarqué que la désorption laser directe était plus efficace pour les HAP de haute masse moléculaire, alors qu'à l'inverse les procédés d'extraction couplée à la chromatographie en phase gazeuse le sont pour les HAP de bas poids moléculaire.
- De plus, nous avons observé, ce qui est toujours controversé, que les HAP ont été préférentiellement désorbés par impact laser lors de l'analyse de relativement grosses particules (5-10  $\mu\text{m}$ ).

la deuxième partie, plus fondamentale, a été mise en oeuvre afin de contribuer à la meilleure compréhension des mécanismes d'ionisation laser en phase solide.

Au cours de notre travail, deux paramètres se sont révélés importants :

Comme nous le pensions, l'effet de la longueur d'onde sur les mécanismes d'ionisation était plus prononcé que ne l'annonçait de nombreux travaux (mécanisme de désorption par thermalisation autour d'un "point chaud" indépendant de la longueur d'onde).

Par ailleurs, l'énergie de réseau du solide influait nettement sur le seuil de détection d'anions inorganiques :  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  (halogénures de potassium ou de sodium).

En ce qui concerne le premier paramètre, nous avons pu prouver, malgré une configuration peu favorable à ce type d'étude (analyse laser par transmission - LAMMA 500) que l'ionisation laser, déclenchée et ponctuelle, des solides pouvait bénéficier des avantages de la variation de la longueur d'onde. Ainsi, le seuil de détection d'un certain nombre d'éléments a pu être largement abaissé en utilisant les effets de résonance : accord entre la longueur d'onde d'irradiation et celle de raies d'émissions propres à l'élément (RIS).

De ce fait, le mécanisme d'ionisation en deux étapes proposé par Egorov au cours d'une impulsion laser est plus que probable :

1. Thermalisation
2. Réabsorption des photons au niveau du microplasma formé

Ce mécanisme est également applicable pour la plupart des composés organiques. Cependant, en ce qui concerne ces derniers, il semblerait qu'à très faible énergie ( $\lambda \approx 225$  nm), des processus de désorption d'ions soient possibles directement à partir du solide : cette hypothèse n'a cependant pas pu être prouvée.

Par contre, les effets de matrices tant au niveau des seuils de détection des éléments (variation en fonction du support polymère) que de la facilité à désorber les composés organiques à faible longueur d'onde, sont apparus clairement.

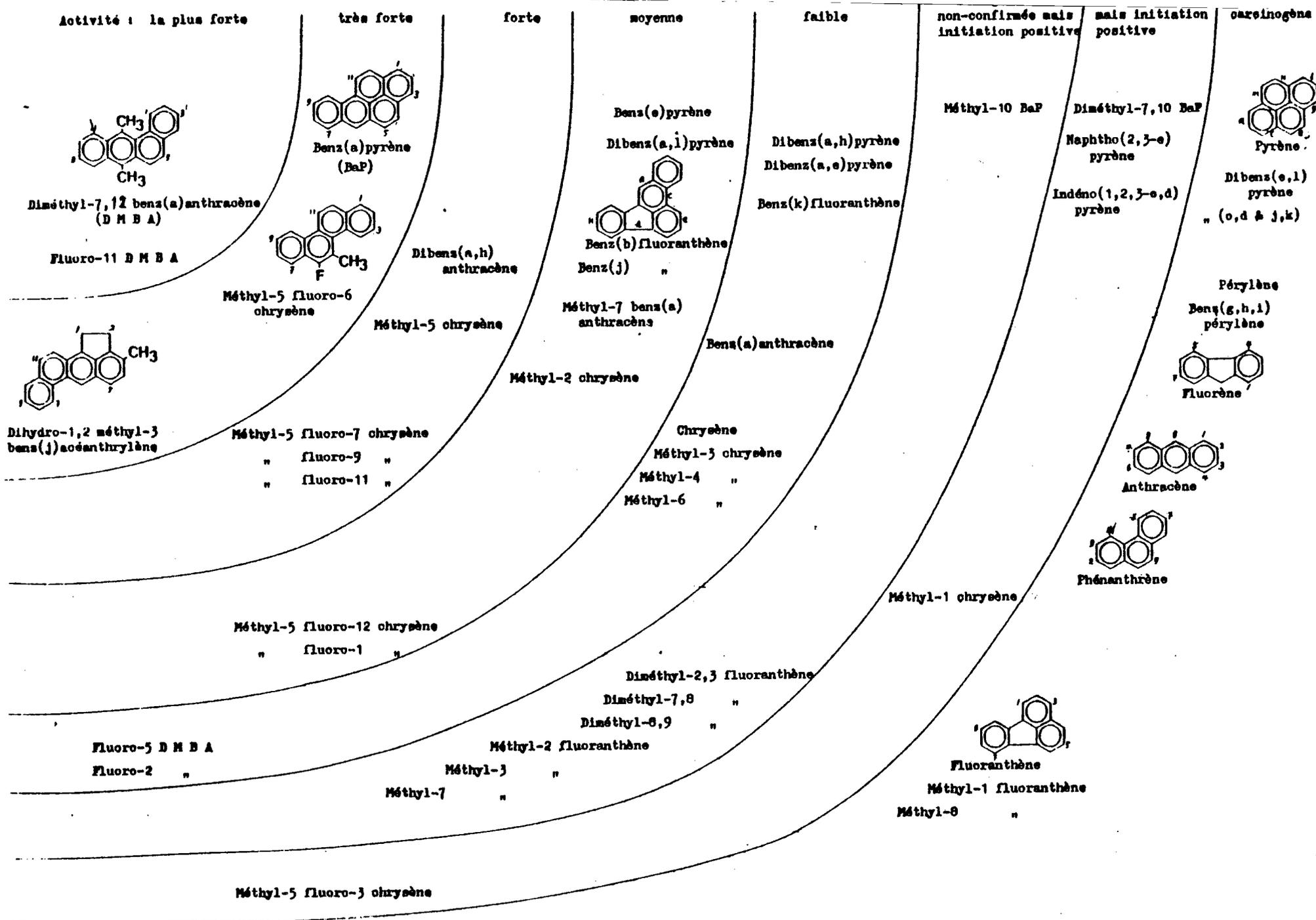
Ils peuvent être attribués à l'effet de l'énergie du réseau des solides analysés. Il est donc nécessaire de prendre ce facteur en compte.

A partir de ces résultats, nous pouvons affirmer que le principe de la RIS est applicable à l'analyse ponctuelle des solides moyennant un certain nombre de précautions toutes répertoriées dans ce mémoire. De ce fait, l'analyse laser, ponctuelle ou non, des solides peut être à la fois plus sélective et plus sensible.

Cependant, il reste beaucoup de domaines à explorer ou à confirmer tant sur le plan mécanistique qu'au niveau des applications potentielles. Nous citerons à titre d'exemple :

- la relation taille des particules-présence d'HAP
- recherche de traceurs de pollution
- suivi ponctuel de l'évolution des propriétés physicochimiques des composés adsorbés
- l'étude plus précise des effets de matrice notamment en RIS
- la mise au point d'autres montages expérimentaux pour l'étude en RIS des solides

Ce travail illustre bien les potentialités de la microsonde laser LAMMA lorsqu'elle est couplée à un laser accordable en fréquence.



ANNEXE II /92/

On trouvera ici un exemple d'analyse LAMMA de deux types de poussières provenant d'environnements différents.

Afin de rendre compte de la répartition élémentaire de chaque élément, il est pratique de présenter les résultats sous forme d'histogrammes tenant compte de la fréquence de détection ( $f$ ) de chaque élément, ainsi que de son intensité moyenne  $I$  ) (Cf Figure ci-après).

On pourrait aussi, comme nous l'avons fait lors de l'analyse des HAP in situ, pondérer l'intensité moyenne  $I$  par la fréquence en effectuant le produit ( $I \cdot f$ ).

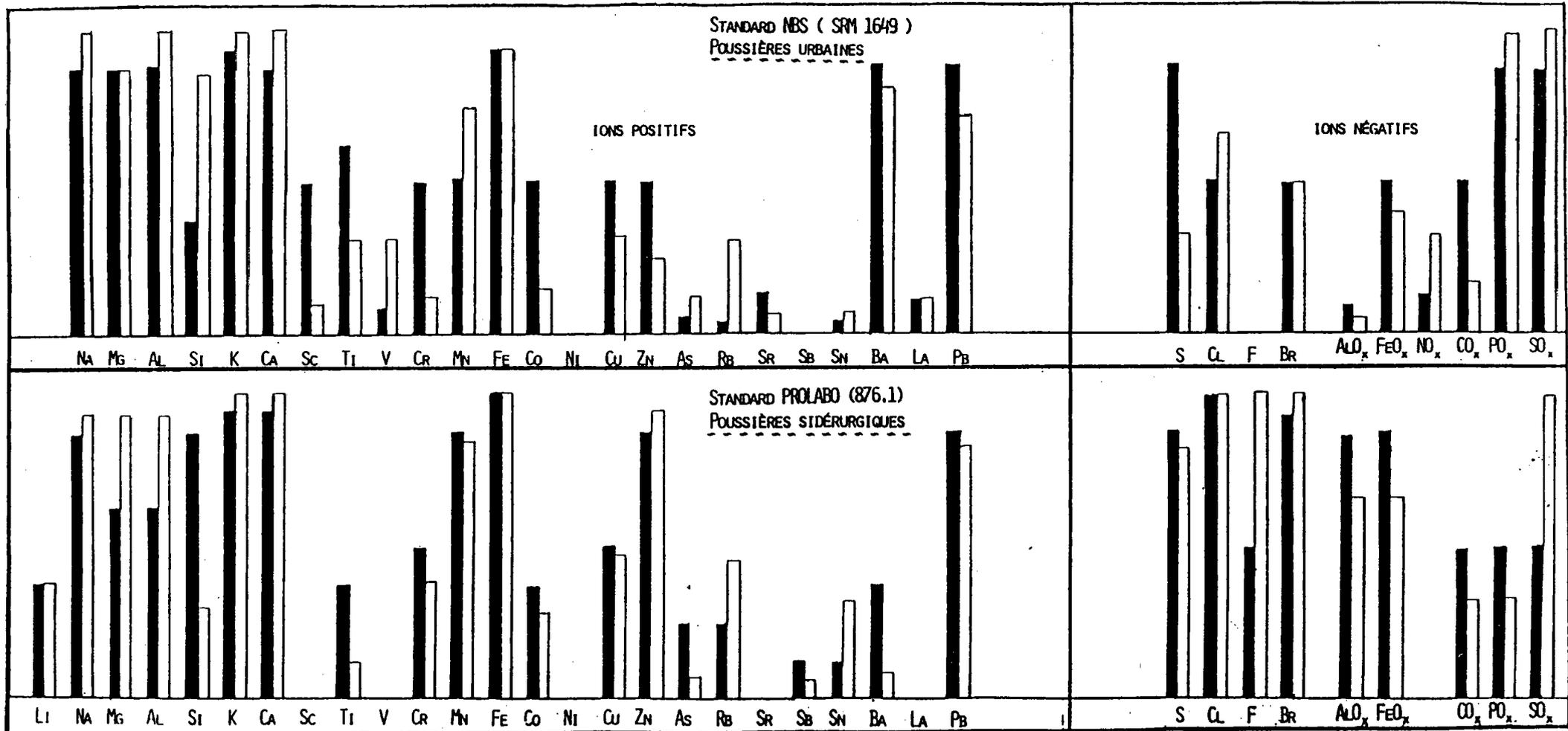
Bien évidemment, ce genre de traitement de données ne se fait que lorsque l'on veut obtenir une image globale de la constitution d'un lot de poussière.

# IDENTIFICATION PAR HISTOGRAMME

Paramètres d'analyse :  $\lambda = 266 \text{ nm}$ ,  $E = 2-3 \mu\text{J}$ ,  $s = 1$

APRÈS ÉTUDE STATISTIQUE DES SPECTRES, CHAQUE ION EST CARACTÉRISÉ PAR DEUX DONNÉES :

- L'INTENSITÉ MOYENNE DES PICS DE MASSE . ■■■■
- LA FRÉQUENCE DE DETECTION ( NOMBRE D'IMPACTS EFFICACES X 100 / NOMBRE D'IMPACTS TOTAL ) □□□□



ANNEXE III

Dans cette annexe, on trouvera une méthode de calcul permettant de retrouver la première des règles de sélection de la spectroscopie, à savoir :  $\Delta E = \hbar \omega$

A - INTRODUCTION

Lorsque l'on connaît les énergies  $E_i^{(0)}$ , valeurs propres de l'hamiltonien  $H^{(0)}$ , ainsi que les fonctions propres  $|\psi_i^{(0)}\rangle$ , solutions de l'équation de Schrödinger :

$$(1) \quad H^{(0)} |\psi_i^{(0)}\rangle = E_i |\psi_i^{(0)}\rangle$$

d'un système donné (quantification des états d'énergie d'un atome par exemple), il est difficile de déterminer exactement les valeurs  $E_i$  d'un hamiltonien  $H$  peu différent de  $H^{(0)}$  :

$$E_i = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}$$

On a recours alors à des méthodes mathématiques d'approximation plus ou moins sophistiquées.

Pour notre part, nous utiliserons ici la méthode des perturbations, basée sur le développement plus ou moins limité des fonctions intervenant dans l'équation de Schrodinger :

$$- H = H^{(0)} + \varepsilon H^{(1)} + \varepsilon^2 H^{(2)} \dots$$

$$- E_i = E_i^{(0)} + \varepsilon E_i^{(1)} + \varepsilon^2 E_i^{(2)} \dots$$

$$- \psi_i = \psi_i^{(0)} + \varepsilon \psi_i^{(1)} + \varepsilon^2 \psi_i^{(2)} \dots$$

Nota : Rappelons que, en général, les fonctions d'onde utilisées en mécanique quantique sont choisies orthogonales entre elles et normées :

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Avec  $H^{(i)}$  hamiltonien perturbateur d'ordre  $i$  de  $H^{(0)}$  et  $\varepsilon, \varepsilon^2, \dots$  termes symboliques définissant l'ordre de l'infiniment petit du terme associé.

**B - CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE PROPRES ET DES VALEURS PROPRES DANS LE CAS OU LE SYSTEME SUBIT UNE PERTURBATION DU PREMIER INDEPENDANTE DU TEMPS**

Dans le cas où le système n'est pas dégénéré, l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$(2) \quad (H^{(0)} + \varepsilon H^{(1)}) |\Psi_i^{(0)} + \varepsilon \Psi_i^{(1)}\rangle = (E_i^{(0)} + \varepsilon E_i^{(1)}) |\Psi_i^{(0)} + \varepsilon \Psi_i^{(1)}\rangle$$

$$\Leftrightarrow H^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle - E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle = \varepsilon (E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle - H^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle - H^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle)$$

En effet: 
$$H^{(0)} |\Psi_j^{(0)}\rangle = E_j^{(0)} |\Psi_j^{(0)}\rangle$$

(On considère ici le terme suivant le symbole  $\varepsilon^2$  -ordre deux- négligeable, puisque le calcul s'effectue au premier ordre).

D'après l'équation (1) l'expression précédente se réécrit :

$$(3) \quad |0\rangle = \varepsilon (E_i^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle - H^{(0)} |\Psi_i^{(1)}\rangle - H^{(1)} |\Psi_i^{(0)}\rangle)$$

Il est possible d'exprimer les fonctions propres  $\Psi_i^{(1)}$  sous forme d'un ensemble complet de fonctions propres  $\Psi_j^{(0)}$  d'ordre zéro tel que

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_j \alpha_{ji} \Psi_j^{(0)}$$

L'équation (3) s'écrit alors :

$$(4) \quad \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle - E_i^{(1)} + \sum_j \alpha_{ji} \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(0)} - E_i^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle =$$

$$\Leftrightarrow \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle - E_i^{(1)} + \sum_j \alpha_{ji} \langle \Psi_i^{(0)} | E_j^{(0)} - E_i^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle =$$

$$\Leftrightarrow \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle - E_i^{(1)} + \sum_j \alpha_{ji} (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \langle \Psi_i | \Psi_j \rangle =$$

puisque  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$  l'équation (4) conduit directement au résultat :

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

Afin d'obtenir à présent les coefficients  $\alpha$  définissant la fonction d'onde de perturbation au premier ordre :  $\Psi_i^{(1)}$ , l'équation (3) doit être intégrée dans tout l'espace des  $\langle \Psi_k^{(0)} |$

on obtient ainsi :

$$\sum_k \langle \Psi_k^{(0)} | (H^{(1)} - E_i^{(1)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle + \sum_k \langle \Psi_k^{(0)} | (H^{(0)} - E_i^{(0)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_k \langle \Psi_k^{(0)} | (H^{(1)} - E_i^{(1)}) | \Psi_i^{(0)} \rangle + \sum_j \alpha_{ji} (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \sum_k \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = 0$$

$$\text{or: } \sum_j \alpha_{ji} (E_j^{(0)} - E_i^{(0)}) \sum_k \langle \Psi_k^{(0)} | \Psi_j^{(0)} \rangle = \sum_k \alpha_{ki} (E_k^{(0)} - E_i^{(0)})$$

$$\text{et: } \sum_k \langle \Psi_k^{(0)} | E_i^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle = 0$$

Ainsi

$$\alpha_{ki} = \frac{\langle \Psi_k^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_k^{(0)})} \quad \text{avec } i \neq k$$

On peut à ce point, donner l'expression approximée au premier ordre des fonctions propres  $\Psi_i$  et des valeurs propres  $E_i$  :

$$(5) \quad E_i = E_i^{(0)} + \langle \Psi_i^{(0)} | H | \Psi_i^{(0)} \rangle$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \sum_{j \substack{(i \neq j)}} \frac{\langle \Psi_j^{(0)} | H^{(1)} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{(E_i^{(0)} - E_j^{(0)})} | \Psi_j^{(0)} \rangle$$

### C - CALCUL DES FONCTIONS D'ONDE PROPRES ET DES VALEURS PROPRES DANS LE CAS OU LE SYSTEME SUBIT UNE PERTURBATION DU PREMIER ORDRE FONCTION DU TEMPS

Sachant que l'opération énergie s'écrit :  $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ , l'équation d'onde d'ordre zéro, où est inclus le temps, d'un système non perturbé prend la forme :

$$(6) \quad H^{(0)} | \varphi^{(0)} \rangle = i\hbar \frac{\partial | \varphi^{(0)} \rangle}{\partial t}$$

dont les solutions sont :

$$(7) \quad | \varphi_n^{(0)} \rangle = \exp(-i E_n^{(0)} t / \hbar) | \Psi_n^{(0)} \rangle$$

Toutes les combinaisons linéaires  $\varphi^{(0)}$  des fonctions  $\varphi_n^{(0)}(x, y, z, t)$  sont aussi des solutions de l'équation (6), ainsi :

$$\varphi^{(0)} = \sum_n c_n \varphi_n^{(0)}$$

Supposons à présent que l'hamiltonien  $H^{(0)}$  soit perturbé par un hamiltonien  $H^{(1)}$ , d'ordre un, dépendant du temps, l'équation (6) devient alors :

$$(8) \quad (H^{(0)} + H^{(1)})|\varphi\rangle = i\hbar \frac{\partial|\varphi\rangle}{\partial t}$$

Une des solutions  $\varphi$  de cette équation peut s'exprimer alors par une combinaison linéaire des fonctions d'onde  $\varphi_n^{(0)}(x,y,z,t)$  formant un système non perturbé, pondéré, par des coefficients  $C_n(t)$  caractéristiques de la perturbations  $H^{(1)}(t)$ .

$$\text{ainsi,} \quad \varphi = \sum_n C_n(t) \varphi_n^{(0)}$$

Si l'on porte cette valeur de  $\varphi$  dans (8), on obtient :

$$\sum_n C_n(t) H^{(0)}|\varphi_n^{(0)}\rangle + \sum_n C_n(t) H^{(1)}|\varphi_n^{(0)}\rangle = i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t)|\varphi_n^{(0)}\rangle + i\hbar \sum_n C_n(t)|\dot{\varphi}_n^{(0)}\rangle$$

par identification avec (6) et (8), on aboutit à :

$$\sum_n C_n(t) H^{(1)}|\varphi_n^{(0)}\rangle = i\hbar \sum_n \dot{C}_n(t)|\varphi_n^{(0)}\rangle$$

Les coefficients  $C_m(t)$  sont alors obtenus en intégrant l'équation précédente dans l'espace des

$$\dot{C}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n C_n(t) \sum_m \langle \varphi_m^{(0)} | H^{(1)} | \varphi_n^{(0)} \rangle$$

En tenant compte de (7)

$$(9) \quad \Leftrightarrow \quad \dot{C}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \sum_m C_n(t) \exp(i(E_m^{(0)} - E_n^{(0)})t/\hbar) \langle \varphi_m^{(0)} | H^{(1)} | \varphi_n^{(0)} \rangle$$

ce système d'équation différentielle peut alors être résolu en tenant compte des conditions aux limites, et des paramètres de la perturbation.

#### D - APPLICATION DE LA THEORIE DES PERTURBATIONS DANS LE CAS OU UN SYSTEME EST PERTURBE PAR UNE FONCTION SIMSOIDALE

Nous allons à présent étudier le comportement d'une fonctions d'état stationnaire perturbé par une fonction sinusoidale du type  $V = e^{-i\omega t}$  ( $V = ct^e$ ) ; phénoménologie de l'interaction photon-atome (ou molécule) dans le cas où l'on fait abstraction totale de l'effet du champ électromagnétique.

Dans ce cas, l'hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = H^{(0)} + V e^{-i\omega t}$$

avec à  $t = 0$ , la fonction spatiotemporelle  $\varphi_i$  suivante :

$$|\varphi_i\rangle = e^{-i\omega t} |\psi_i\rangle$$

A ce point, nous pouvons calculer l'ensemble des coefficients  $\dot{C}_m(t)$  à l'aide de la relation (9).

Tenant compte des conditions aux limites, et de la valeur de  $\sum_n C_n(t)$ , terme caractéristique de la perturbation, égal ici à  $e^{i\omega t}$ , on obtient :

$$\dot{C}_m(t) = \frac{-i}{\hbar} \sum_m \exp(i(\omega_m - \omega_i - \omega)t) \langle \psi_m | V | \psi_i \rangle$$

Nous allons à présent traiter cette équation de façon à obtenir l'effet de la perturbation sur la transition entre les deux états stationnaires successifs du système :  $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle$

Le seul terme utile alors est  $C_j(t)$ .

Il est obtenu après intégration, par rapport au temps, de l'équation précédente, ainsi :

$$C_j(t) = \frac{1 - \exp(i(\omega_j - \omega_i - \omega)t)}{(\omega_j - \omega_i - \omega)\hbar} \langle \psi_j | V | \psi_i \rangle$$

A ce point, nous pouvons, à l'aide de la relation (5) écrire la fonction d'onde du système au temps  $t$  :

$$\varphi(t) = e^{-i\omega_i t} |\psi_i\rangle + \frac{(1 - \exp(i(\omega_j - \omega_i - \omega)t)) \langle \psi_j | V | \psi_i \rangle}{(\omega_j - \omega_i - \omega)\hbar} e^{-i\omega_j t} |\psi_j\rangle$$

On peut noter alors que la perturbation sur l'état  $|\psi_j\rangle$  du système est définie uniquement par la fonction  $C_j(t)$ . Par définition, la probabilité de présence du système dans l'état  $|\psi_j\rangle$  au temps  $t$  est égal ici au produit  $C_j C_j^*$ . Il est alors possible de calculer la probabilité de transition  $P_{|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle}$  du système, puisque celle-ci est définie comme la variation temporelle de la probabilité de présence du système dans l'état  $|\psi_j\rangle$ , ainsi :

$$\text{sachant que } C_j C_j^* = \left( \frac{1 - \exp(iDt)}{\hbar D} \right) \left( \frac{1 - \exp(-iDt)}{\hbar D} \right) |\langle \psi_j | V | \psi_i \rangle|^2 = \left( \frac{2 - 2 \cos Dt}{(\hbar D)^2} \right) | \langle \psi_j | V | \psi_i \rangle |^2$$

Nota : les indices (o) des fonctions d'onde propres peuvent être omises puisque seules des fonctions d'onde zéro interviennent dans ce calcul.

avec  $D = \omega_j - \omega_i - \omega$   $\frac{d}{dt}(c_j c_j^*) = \frac{2 \sin Dt}{\hbar^2 D} |\langle \psi_j | V | \psi_i \rangle|^2$

$$\frac{d}{dt}(c_j c_j^*) = \frac{2 \sin((E_j - E_i - \hbar\omega)t/\hbar)}{(E_i - E_j - \hbar\omega) \cdot \hbar} |\langle \psi_j | V | \psi_i \rangle|^2$$

En effectuant le changement de variable :  $x = \frac{E_j - E_i - \hbar\omega}{\hbar} t$  on obtient

$$P_{|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle} = \frac{2}{\hbar^2} \cdot \frac{\sin^2 \alpha t}{\alpha} |\langle \psi_j | V | \psi_i \rangle|^2$$

En utilisant les propriétés de la fonction de Dirac :  $\delta(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin x}{x}$   
la probabilité peut se réécrire :

$$P_{|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar^2} |\langle \psi_j | V | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_j - E_i - \hbar\omega)$$

Sachant que le terme  $\delta(x)$  n'est non nul que dans le cas où  $x = 0$  on obtient la première des règles de sélection, à savoir qu'il ne pourra y avoir d'interaction entre un atome (ou une molécule) et une fonction sinusoidale (porteuse du champ électromagnétique d'un photon par exemple) que si l'énergie quantique  $\hbar\omega$  de cette dernière correspond exactement à la différence d'énergie des niveaux  $E_i$  et  $E_j$  :  $E_j - E_i = \hbar\omega$

oooOooo

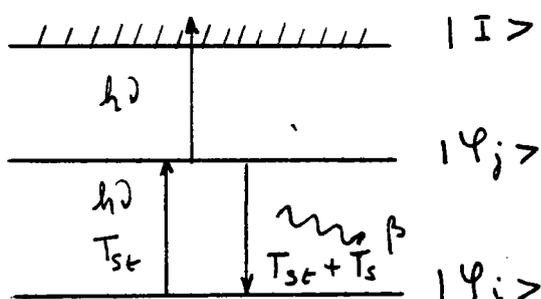
ANNEXE IV

Afin d'employer la R.I.S. pour compter sélectivement tous les atomes d'une même configuration électronique préalablement choisie, il est nécessaire d'imposer un certain flux de photons pour saturer le phénomène.

Le comptage des ions se fait ensuite très précisément à l'aide de dynodes dont les caractéristiques peuvent être connues avec une très grande précision (domaine de réponse linéaire ... )

Recherche des conditions de saturation /105/

Le formalisme développé ici sera relativement simplifié, il nécessite en particulier que tous les atomes soient dans leur état fondamental avant l'irradiation. Néanmoins, les calculs obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues. On se limitera ici au schéma # 1 :  $(A(\omega_1, \omega_1 e^-)A^+)$ .

1. Principe

Tst : transitions stimulées

Ts : transitions spontanées

TnR : transitions non radiatives ( $\beta$ )

Durant le pulse laser, la population du niveau  $|\Psi_j\rangle$  augmente aux dépens de celle du niveau  $|\Psi_i\rangle$  par absorption stimulée, mais conjointement à cette absorption, le pulse laser induit aussi une émission stimulée de  $|\Psi_j\rangle$  vers  $|\Psi_i\rangle$

Au bout de  $10^{-9}$ s environ, un équilibre s'établit, il y a alors égalité entre les transitions stimulées : absorption et émission, ceci persistant tout au long de l'irradiation laser, ou du moins tout le temps où celle-ci est assez énergétique.

## 2. Description des paramètres

$n_i$  : population du niveau  $i$

$$h\nu_0 = \hbar \omega_0 = E_2 - E_1$$

$\Gamma_{21}$  : vitesse de transition spontanée de  $|\psi_2\rangle$  vers  $|\psi_1\rangle$

$\beta$  : vitesse de désexcitation pour des processus non radiatifs (compétitifs)

$\sigma_a(\nu)$  : section efficace d'absorption de un photon de  $|\psi_i\rangle \rightarrow |\psi_j\rangle$

$\sigma_s(\nu)$  : section efficace d'émission stimulée ( $|\psi_j\rangle \rightarrow |\psi_i\rangle$ )

$\sigma_I(\nu)$  : section efficace de photoionisation de  $|\psi_j\rangle$  à la fréquence de résonance  $\nu_0$

$g_i$  : poids statistique du niveau énergétique  $i$

pulse laser de forme gaussienne :

$$\Rightarrow I(\nu) = \frac{F}{\sqrt{2\pi}\Delta\nu^2} \exp\left[-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\Delta\nu^2}\right]$$

avec :  $F$  : flux de photons ( $\text{photons}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

$\Delta\nu$  : largeur de raie du laser

$I(\nu)d\nu$  : nombre de photon par  $\text{cm}^2$  et par seconde dans l'intervalle  $[\nu, \nu + d\nu]$

### ° Approximation

Il est utile d'approximer la valeur de la section efficace de l'émission stimulée à  $\langle \sigma_s \rangle \approx \lambda^2 \Gamma_{21} / 8\pi \Delta\nu$

lorsque la largeur de raie du laser dépasse quelques ångströms

## 3. Etude de l'état quasi stationnaire

$$\dot{n}_1 = -n_1 \int \sigma_a(\nu) I(\nu) d\nu + \Gamma_{21} n_2 + n_2 \int \sigma_s(\nu) I(\nu) d\nu$$

$$\dot{n}_2 = n_1 \int \sigma_a(\nu) I(\nu) d\nu - n_2 \int \sigma_s(\nu) I(\nu) d\nu - n_2 \Gamma_{21} - n_2 \beta - n_2 \sigma_I F$$

$$\dot{n}_I = \sigma_I F n_2 \quad \text{vitesse de photoionisation}$$

Le calcul des intégrales du type  $\int \sigma(\nu) I(\nu) d\nu$  est du reste, très simple ici car les valeurs des sections efficaces sont bien inférieures aux largeurs de raie des lasers utilisés.

on considérera  $\sigma$  indépendant de  $\nu$

$$\text{Calcul de } \int I(\nu) d\nu = \frac{F}{\sqrt{2\pi}\Delta\nu^2} \int \exp\left[-\frac{(\nu-\nu_0)^2}{2\Delta\nu^2}\right] d\nu = (1)'$$

$$\text{Soit } a = \sqrt{2\Delta\nu^2} \Rightarrow (1) \Leftrightarrow \frac{F}{a\sqrt{\pi}} \int \exp\left[-\left(\frac{\nu-\nu_0}{a}\right)^2\right] d\nu$$

effectuons le changement de variable :

$$t = \frac{v - v_0}{\alpha} \Rightarrow dt = \frac{dv}{\alpha}$$

$$(1) \Leftrightarrow \frac{F}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} dt$$

Pour intégrer cette fonction, on peut faire appel aux propriétés de la fonction  $\Gamma(z)$  ou  $z = \frac{1}{2}$ .

$$\Gamma_{1/2} = \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\Gamma_{1/2} \text{ étant paire l'intégrale (1) devient alors } \frac{2F}{\sqrt{\pi}} \Gamma_{1/2} = F$$

Remarque : à l'équilibre  $g_1 \sigma_a = g_2 \langle \sigma_s \rangle \Rightarrow \sigma_a = (g_2 / g_1) \langle \sigma_s \rangle$ .

$$\text{Ainsi } \int \sigma_a(v) I(v) dv = \sigma_a F = (g_2 / g_1) \langle \sigma_s \rangle F.$$

$$\text{et } \int \sigma_s(v) I(v) dv = \langle \sigma_s \rangle F.$$

Le système devient alors :

$$\dot{n}_I = \sigma_I F n_2$$

$$(1) \begin{cases} \dot{n}_1 = -n_1 F \sigma_a + n_2 [\Gamma_{21} + \sigma_s F] \\ \dot{n}_2 = n_1 F \sigma_a - n_2 [\Gamma_{21} + \sigma_s F + \beta + \sigma_I F] \end{cases}$$

posons :

$$A = \sigma_a F$$

$$B = \Gamma_{21} + \sigma_s F$$

$$C = \sigma_s F + \sigma_I F + \Gamma_{21} + \beta$$

$$(1) \begin{cases} \dot{n}_1 = -A n_1 + B n_2 \\ \dot{n}_2 = A n_1 - C n_2 \end{cases}$$

$$\dot{n}_1 + \dot{n}_2 = (B - C) n_2$$

$$\ddot{n}_2 = A \dot{n}_1 - C \dot{n}_2$$

$$\dot{n}_1 = \frac{\ddot{n}_2}{A} + \frac{C}{A} \dot{n}_2$$

$$\Rightarrow \ddot{n}_2 + \dot{n}_2 (C + A) + A(C - B) n_2 = 0 \quad \text{résolution classique: } n_2 = e^{-rt}$$

$$\Rightarrow \Delta = (C + A)^2 - 4A(C - B)$$

$$\Rightarrow \Delta' = \left(\frac{C+A}{2}\right)^2 + (AB - AC)$$

$$\text{Soit } x_2 = (C+A) = \Gamma_{21} + \beta + F(\sigma_a + \sigma_s + \sigma_I)$$

$$x_1^2 = AC - AB = \sigma_a F(\beta + \sigma_I F)$$

les racines peuvent s'écrire:

$$a = -x_2/2 + \sqrt{(x_2/2)^2 - x_1^2} \quad \text{et} \quad b = -x_2/2 - \sqrt{(x_2/2)^2 - x_1^2}$$

$$\Rightarrow n_2 = \gamma e^{-at} + \delta e^{-bt} \quad \text{et} \quad n_1 = \alpha e^{-at} + \beta e^{-bt}$$

à  $t=0$   $n_2=0$  et  $n_1 = n_1^0$  seul l'état fondamental est peuplé.

$$\gamma = -\delta$$

$$-\delta (a e^{-at} - b e^{-bt}) = \sigma F n_1^0$$

$$\Rightarrow \delta \frac{\sigma F n_1^0}{-a+b} \Rightarrow n_2 = \frac{\sigma F n_1^0}{(b-a)} (e^{-at} - e^{-bt})$$

$$-a \alpha e^{-at} - b \beta e^{-bt} = \sigma F (\alpha e^{-at} + \beta e^{-bt}) + B \left[ \frac{\sigma F n_1^0}{(b-a)} \right] (e^{-at} - e^{-bt})$$

$$\Rightarrow e^{-at} \left[ a\alpha + \sigma F \alpha + \frac{B \sigma F n_1^0}{(b-a)} \right] + e^{-bt} \left[ b\beta + \sigma F \beta - \frac{\sigma F n_1^0}{(b-a)} \right] = 0$$

$$\text{il faut : } a\alpha + \sigma F \alpha + \frac{B \sigma F n_1^0}{(b-a)} = 0 \quad \text{et} \quad b\beta + \sigma F \beta - \frac{\sigma F n_1^0}{(b-a)} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{-B \sigma n_1^0}{(b-a)(\alpha + \sigma F)} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{B \sigma F n_1^0}{(b-a)(b + \sigma F)}$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{B \sigma F n_1^0}{(b-a)} \left| \frac{1}{b + \sigma F} \cdot e^{-bt} \quad - \frac{1}{b + \sigma F} \cdot e^{-at} \right|$$

#### 4). Exploitation des résultats

Lorsque le laser est proche de  $\lambda_a$  ( $\Delta$  relativement faible) on a bien entendu  $\sigma_a$  et  $\sigma_s \gg \sigma_I$

Une première condition est imposée sur la valeur du flux de photons en effets pour que le processus soit efficace il faut:

$$\underline{\sigma_I F \gg \beta}$$

Les conditions imposées, on a :

$$x_2 \gg x_1 \text{ et } b \gg a$$

$$\text{Bien évidemment : } (\sigma_a + \sigma_s) F \gg \Gamma_{21}$$

Ainsi  $n_2$  devient :

$$n_2 = \frac{\sigma_a F n_1^0}{b} e^{-at} \quad \text{avec } b \approx (\sigma_a + \sigma_s) F \approx \left[ (g_1 + g_2) / g_2 \right] F \sigma_a$$

$$n_2 = \left( g_2 / (g_1 + g_2) \right) n_1^0 e^{-at}$$

Lorsque  $\beta \ll \sigma_I F$ , les systèmes  $|\psi_i\rangle$  et  $|\psi_j\rangle$  sont fortement couplés,  $n_1^0$  décroît à  $e^{-at}$  au profit de  $n_I$ , et ce avec une "vitesse" telle que

$$a = \left[ g_2 / (g_1 + g_2) \right] \sigma_I F.$$

$(g_2 / (g_1 + g_2))$  taux d'atomes disponibles sur  $|\psi_j\rangle$

$$n_2 = \left( g_2 / (g_1 + g_2) \right) n_1^0 e^{-\left( g_2 / (g_1 + g_2) \right) \sigma_I F t}$$

Pour qu'il y ait saturation du phénomène, il faut que lorsque  $n_1$  et  $n_2$  sont fortement couplés,  $n_2$  décroisse le plus vite possible au profit de  $n_I$ .

$$\text{Si l'on veut } n_I \rightarrow n_I^0 \Rightarrow \left( g_2 / (g_1 + g_2) \right) \sigma_I F \gg 1$$

Condition qui temporellement s'écrit :

$$g_2 / (g_1 + g_2) \sigma_I \phi \gg 1$$

avec  $\phi$  : fluence du laser : nombre de photons par unité d'aire.

Les conditions de saturation peuvent être résumées ci-dessous :

$$* F \gg \beta / \sigma_I .$$

$$* \phi \gg (g_1 + g_2) / (\sigma_I g_2) .$$

Malheureusement, l'application de ces formules demeure souvent difficile de par le manque de données relatives, en particulier, aux valeurs des différentes sections efficaces.

oooOooo

A N N E X E VPREPARATION DE FILMS FINS DOPES EN  
ELEMENTS METALLIQUES "STANDARDS"

Afin d'obtenir des échantillons homogènes, et de concentration en métal connu nécessaire aux études relatives à l'effet de la longueur d'onde sur l'ionisation des éléments, il est nécessaire de préparer des échantillons standards.

Deux types de standards sont parfaitement adaptés à la spectrométrie de masse LAMMA, il s'agit de coupes fines polymériques, ou de films d'albumine.

1. Préparation des coupes polymériques dopées en métal

Pour ce faire, nous mélangeons aux monomères de la résine, une quantité connue exactement de complexe organométallique préalablement dissoute à chaud dans un minimum de solvant (en général, nous utilisons soit le sulfolane, soit la D.M.F.).

Par dilution avec les monomères de la résine, nous préparons un certain nombre de solutions à diverses concentrations en métaux déposées ensuite dans de petits bacs.

Ces diverses solutions sont alors mises à polymériser pendant 12 heures dans une étuve réglée à 80°C. /141/

Après cette opération nous laissons durcir les gélules une huitaine de jours.

Remarque : Nous utilisons des résines couramment employées lors des inclusions d'échantillons biologiques (spurr, araldite, épon) et ceci pour trois raisons essentielles :

- d'une part, ces résines sont très bien décrites dans la littérature, ainsi il est possible en modifiant les proportions des divers constituants de celles-ci de faire varier leurs duretés

et ce, jusqu'à l'obtention des duretés optimales désirées.

- d'autre part, les monomères de ces résines ont des coefficients de viscosité très faibles, de ce fait, l'homogénéisation des solutions est beaucoup plus sûre et plus rapide.

Enfin l'étude de ce type de résine est très utile pour les analyses réelles d'inclusions biologiques (en particulier effet de matrice) menées au sein de notre laboratoire.

Les blocs de résines obtenus sont ensuite coupés par microtome.

Aussitôt effectuées, les coupes flottent sur le plan d'eau d'un réservoir situé juste en dessous du fil du couteau.

Elles sont ensuite récupérées à l'aide d'un fil de soie et déposées sur des grilles classiques utilisées en spectrométrie LAMMA ( $\phi$  3.2 mm)

Ce mode de découpage des blocs de résine a un inconvénient non négligeable, puisque nous ne pouvons pas contrôler la diffusion des métaux dans l'eau avant le "repêchage" des coupes.

L'analyse des coupes ainsi préparées a lieu alors dans les plus brefs délais.

La concentration optimale de chaque type de coupe a été ensuite recherchée avant l'étude proprement dite décrite au cours de ce mémoire.

Pour ce faire, nous avons choisi une énergie d'irradiation et une concentration permettant de mettre en évidence systématiquement le métal recherché.

(Ex. coupe d'araldite dopée en cadmium : 0.1 - 0.3  $\mu$ J ; 250 ppm)

(Les complexes organométalliques utilisés au cours de ce travail étaient des complexes d'acétylacétonate).

## 2. Préparation du film fin d'albumine dopée

L'élaboration de ces standards est beaucoup plus simple que les précédents, mais il semble, au vu de nos résultats, que leur utilisation soit moins fiable.

Dans un premier temps, nous solubilisons un sel métallique dans une certaine quantité d'eau afin d'obtenir une solution titrée exactement.

Nous ajoutons ensuite un 'poids connu et exact d'albumine séchée de façon à obtenir le nombre désiré de ppm de métal par rapport à l'albumine.

Après la préparation de cette solution, nous y trempions rapidement une grille support d'échantillon adaptée à la microsonde LAMMA ( $\varnothing$  3.2 mm) et la laissons sécher.

Nous obtenons alors sur la grille un film d'alumine sec contenant une concentration connue de métal.

L'analyse LAMMA porte alors sur des zones d'isoépaisseur. Bien évidemment, il est nécessaire aussi avec ce type d'échantillons de rechercher l'énergie laser et concentrations optimales avant que d'effectuer l'expérimentation proprement dite.

oooOooo

BIBLIOGRAPHIE

- /1/ M.L. Lee, M.V. Novotny, K.D. Bartle  
Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds  
Academic Press 1981.
- /2/ K. Van Cauwenberghe, L. Van Vaeck  
Nato advanced study institute series C 112,(1983),327
- /3/ A. Bjorseth, G. Lunde  
Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 38,(1977),224
- /4/ Les émissions des HAP par les cokeries; étude bibliographique.  
(document provenant du Laboratoire d'étude et de contrôle de  
l'environnement sidérurgique-57210 Maizières les Metz F)
- /5/ Final report of carcinogen assessment of coke oven emissions  
EPA Washington, DC PB84 - 170182 Feb. 84
- /6/ W.H. Griest, J.E. Caton, M.R. Guerin, L.B. Yeatts, Jr & C.E. Higgins  
Fourth international Symposium on PAH, Battelle Columbus OH Oct.79
- /7/ P.N. Cheremisinoff  
Air /Particulate instrumentation analysis-Ann Arbor Science (1981)
- /8/ N.M. Amer, H. Rosen, A.D. Hansen, T.Novakov, Z. Yasa  
Appl. opt. 15,(1979),18
- /9/ H. Rosen, B.A. Bodhaine, T. Novakov  
Atm. Environ. 15(8),(1981),1371
- /10/ A.H. Miguel  
Environ. Anal. Chem. 12,(1982),17
- /11/ A.H. Miguel  
"PAH" Ann Arbor Science (1979)
- /12/ G. Broddin, L.Van Vaeck, K. Van Cauwenberghe  
Atm. Environ. 11,(1977),1061
- /13/ M. Baudin, Mlle Santoni, C. Mandon  
Rapport C.E.A. 8156 Avril 1981
- /14/ R.C. Pierce, M. Katz  
Environ. Sci. Technol.,9,(1975),347
- /15/ A.B. Susan, T.P. Rohrig, J.C. Wiley Jr  
J. Lab. Comp. Radiopharmaceuticals, 18(10),(1980),1449
- /16/ G. Grimmer, K.W. Naujack, D. Schneider  
Int. J. Environ. Anal. Chem. 10,(1981),265
- /17/ A.L. Aggarwal, C.V. Rayani, P.D. Pathe  
Atm. Environ. 16(4),(1982),867

- /18/ P. Masclet, K. Nikolaou, G. Mouvier  
Pollution Atm. Juillet-Aout 1982
- /19/ L.M. Sabad, N. Janyseva  
Gigiena truda, URSS, 6,(1981),29
- /20/ L.M. Sabad, I.V. Sanockij  
Gigiena isonitanijo,URSS, 4,(1973),78
- /21/ J.D. Butler, P. Crossley  
Atm. Environ. 15,(1981),91
- /22/ R. Tomingas  
Fres. Z Anal. Chem. 97,(1979),297
- /23/ J. Peters, B. Seifert  
Atm. Environ. 14,(1980),117
- /24/ M. Moller, F. Alfheim  
Atm. Environ. 14,(1980),83
- /25/ U. Stenberg, T.E. Alsberg  
Anal Chem. 53,(1981),2017
- /26/ W.H. Griest, B. Yeast, J.E. Caton  
Anal Chem. 52,(1980),199
- /27/ C. Chatot, M. Castegnaro, J.L. Roche, R. Fontanges  
Anal Chem. Acta, 53,(1971),259
- /28/ G. Grimmer, K.W. Naujack, D. Schneider  
Fres. Z Anal. Chem. 311,(1982),475
- /29/ G.T. Taylor  
Am. Hyg. Assoc. J. 41,(1980),11
- /30/ C.J. Viau, S.M. Sherman, P.S. Sabharwal  
Mut. Res. 105,(1982),133
- /31/ P. Soltys  
Master thesis Fort Collins-Colorado June 1980.
- /32/ J. Konig  
Atm. Environ. 14,(1980),609
- /33/ Luftverunreinigung durch Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe  
Erfassung und Bewertung - Kolloquium Hannover 1979 VDI Verlag GmbH.
- /34/ P. Cléon  
Thèse de III<sup>e</sup> cycle Université de Metz Sept. 1984
- /35/ T. Ramdhal, K. Urdal  
Anal Chem. 54,(1982),2256
- /36/ L.R. Hilpert, G.D. Byrd, C.R. Vogt  
Anal Chem. 56,(1984),1842

- /37/ M. Oehme  
Int. J. Mass Spectrom. Ions Phys. ,48,(1983),287
- /38/ G. Rhodes, R.B. Opsal, J.T. Meek, J.P. Reilly  
Anal Chem. 55,(1983),280
- /39/ D.M. Lubman, M.N. Kronick  
Anal Chem. 54,(1982),660
- /40/ R. Frueholtz  
Anal Chem. 52,(1980),281
- /41/ C. Klimcak  
Anal Chem. 52,(1980),1233
- /42/ M. Oehme  
Anal Chem. 55,(1983),2290
- /43/ D.M.Lubman, R. Naaman, R.N. Zare  
J. Chem. Phys. 72,(1980),3034
- /44/ E. Vogtman, J.D. Winefordner  
Anal Chem.,54,(1982),1834
- /45/ S. Yamada, A. Hino, K. Kano, T. Ogawa  
Anal Chem. ,55,(1983),1914
- /46/ M.A. Duncan, T.G. Dietz, R.E. Smalley  
J. Chem. Phys. 75(5),(1981),2118
- /47/ U. Boesl, H.L. Neusser, E.W. Schlag  
J. Chem. Phys. 72(8),(1980),4327
- /48/ T.G. Dietz, M.A. Duncan, M.G. Liverman, R.E. Smalley  
J. Chem. Phys. 73(10),(1980),4816
- /49/ R. Campargue, M.A. Gaveau, A. Lebéhot  
14 th Intern. Symp. on rarefied gas dynamics - Tsukuba Japan July 84.
- /50/ T.G. Dietz, M.A. Duncan, M.G. Liverman, R.E. Smalley  
Chem. Phys. Lett. 70(2),1980),246
- /51/ V.B. Conrad,W.J. Carter,E.L. Wehry, G.Mamantov  
Anal Chem. 55,(1983),1340
- /52/ A.M. Merle, J. Jousot-Dubien  
Actualité Chimique Avril 1981
- /53/ A. Colmsjö, U. Stenberg  
Anal Chem. 51,(1979),145
- /54/ Y. Yang, A.P. D'Silva, V.A. Fassel, M. Iles  
Anal Chem. 52,(1980),1351

- /55/ Y. Yang, A.P. D'Silva, V.A. Fassel  
Anal. Chem. 53, (1981),894
- /56/ J. Rima, M. Lamotte, J. Joussot-Dubien  
Anal Chem. 54, (1982),1054
- /57/ T. Imasaka, K. & N. Ishibashi  
Anal Chimica Acta,142,(1982),1
- /58/ H.S. Gold, G. Ramussen  
Anal Chimica Acta,122,(1980),171
- /59/ M.P. Fogarty, I.M. Warner  
Anal Chem. 53,(1981),259
- /60/ L. Bonneau  
Thèse de l'Université P. & M. Curie Paris 1982.  
Laboratoire du Pr. H. Pézérat
- /61/ J. Dunnigan, D. Nadeau, D. Paradis  
Asb. Toxicol. Lett. 20,(1984),277
- /62/ A. Eastman, B.T. Mossmar,E. Bresnick  
Cancer Res. 43,(1983),125
- /63/ C.A. Alexander, J.R. Holand, R.H. Barnes,J.S. Ogden  
EPA-600/4-84-016 Battelle. Columbus Lab. OH 1984
- /64/ M.L. Hair,  
Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry-M. Dekker Inc. 1967
- /65/ H.G. Tompkins,  
Appl. Spectrosc. 30,(1976),377
- /66/ R.C. Gray, V.A. Fishman, A.J. Bard  
Anal Chem. 49,(1977),3697
- /67/ J.F. Mc Clelland  
Anal Chem. 55,(1983),89A
- /68/ G.E. Cabaniss, D.A. Saucy, R.W. Linton  
"PAH" M. Cooke,A.J. Dennis eds Battelle Press 1983,pp243-256
- /69/ R.W. Linton, D.A. Saucy  
Analyses et Communications personnelles - Juillet 1985
- /70/ D.A. Saucy  
Ph. D. thesis - Soutenance Dec.1985 - Chapel Hill NC
- /71/ G.J. Rosasco, E.S. Etz, W.A. Cassatt  
Appl. Spectrosc. 29,(1975),346
- /72/ A. Ishitani, H. Ishida, F. Soeda, Y. Nagasawa  
Anal Chem. 54,(1982),682
- /73/ A.J. Ahern  
Bell Lab. Rec. 34,(1956),169

- /74/ A. Bennighoven  
Surf. Sci. 53,(1975),596
- /75/ M.M. Ross, R. Colton  
Anal Chem. 55,(1983),150
- /76/ E. Denoyer, D. Natush, P. Spurkyn, F.C. Adams  
Environ. Sci. Technol. 17,(1983),457
- /77/ E. Denoyer, F.C. Adams,  
Microbeam Analysis, 1982
- /78/ J.K. De Waele, J.J. Gybels, E.F. Vansant, F.C. Adams  
Anal Chem. 55,(1983),2255
- /79/ F. Verdun, J.F. Muller,  
J. Phys. Coll. C2(2),45,(1984),819
- /80/ R.L. Settine, J.A. Kissinger, F.R. Verdun, J.F. Muller, F. Klein  
ASMS - San Diego (Cal.) June 1985.
- /81/ E.L. Inman Jr, J.D. Winefordner  
Anal Chem. 54,(1982),2018
- /82/ R. Kaufmann, F. Hillenkamp, R. Nechsung, H.T. Heinen, M. Schürmann  
SEM Meeting, April 16-20 (1979) Washington.
- /83/ H.J. Heinen  
Int. J. Mass Spectrom. Ions Phys. 38,(1981),309
- /84/ E. Denoyer, R. Van Grieken, F.C. Adams, D. Natush  
Anal Chem. 54,(1982),26A
- /85/ D.M. Hercules, R.J. Day, K. Balasanmugan, C.P. Li  
Anal Chem. 54,(1982),280A
- /86/ G. Krier, F. Verdun, J.F. Muller  
Fres. Z Anal. Chem. Accepté pour publication
- /87/ J.F. Muller, G. Krier, F. Verdun, M. Lamboulé, D. Muller  
Int. J. Mass Spectrom. Ions Process. 64,(1985),27
- /88/ J.F. Muller, F. Verdun, G. Krier, M. Lamboulé, S. Gondouin,  
J.L. Tourmann, D. Muller, S. Loreck  
C.R. Acad. Sci. Série 2,299,(1984),1113
- /89/ F. Verdun  
D.E.A. Chimie moléculaire-Nancy I - Juin 1983.
- /90/ F. Verdun, J.F. Muller, G. Krier, F. Klein, L. Sowa, P. Petit  
Int. J. Environ. Anal. Chem. en préparation
- /91/ J. Fournier  
Thèse de III<sup>e</sup> Cycle Université P. & M. Curie - Paris 1982
- /92/ P. Rey, F. Verdun, S. Gondouin, G. Krier, J.F. Muller  
Rapport LSMCL 1984.
- /93/ G. Krier  
Thèse d'ingénieur CNAM - Juin 1985 - Université de Metz

- /94/ E. Heilbronner, H. Bock  
Das HMO-Modell und seine Anwendung, Verlag Chemie 1970
- /95/ P. Petit, L. Sowa  
Rapport LECES - RC/C. 686 Janvier 1985
- /96/ F. Hillenkamp  
Proc. 2<sup>nd</sup> Workshop on ion formation from organic solids  
Springer Verlag, Munster 1982
- /97/ R.J. Cotter  
Anal Chem. 56,(1984),485A
- /98/ G.J.Q. Van Der Peyl, K. Isa, J. Haverkamp, P.G. Kistemaker  
Org. Mass Spectrom. 16,(1981),416
- /99/ V.S. Antonov, S.E. Egorov, V.S. Letokhov, A.N. Shibanov  
Pis'ma Zh. Exp. Teor. Fiz. 36,(1982),29
- /100/ V.S. Antonov, V.S. Letokhov, A.N. Shibanov  
Pis'ma Zh. Exp. Teor. Fiz. 31,(1980)471
- /101/ M.P. Iron, W.D. Bowers, R.L. Hunter, F.S. Rowland, R.T. Mc Iver  
Chem. Phys. Lett. 93,(1982),375
- /102/ P. Barchewitz  
Spectroscopie atomique et moléculaire - Masson 1970
- /103/ M.D. Levenson  
Introduction to nonlinear laser spectroscopy - Academic Press 1982
- /104/ L. Salem  
Molecular orbital theorie of conjugared systems - Benjamin p197
- /105/ G.S. Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer, J.P. Young  
Rev. Mod. Phys.,51(4),1979),767
- /106/ J. Robieux, J.M. Auclair  
French Patent 1, 391,(1965),738 - Compagnie Gal. d'électricité
- /107/ G.S. Hurst,  
Applied Atm. Coll. Phys. 5,(1982),201
- /108/ L.A. Francks, H.M. Borella, M.R. Cates, G.S. Hurst, M.G. Payne  
Nucl. Inst. & Methods,173(2),(1980),317
- /109/ D.L. Donohue, J.P. Young, D.H. Smith  
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 43,(1982),293
- /110/ G.S. Hurst, M.G. Payne, C.H. Chen, R.D. Willis, B.E. Lehmann, S.D. Kramer  
Proc. 5<sup>th</sup> int. conf. on laser spectroscopie-VICOLS, Jasper Park  
Alberta, Canada - June 29- July 3 (1981)
- /111/ B.E. Lehmann, H. Oescher, H.H. Loosli, G.S. Hurst, S.L. Allman, C.H. Chen,  
S.D. Kramer, M.G. Payne, R.C. Phillips, R.D. Willis, N. Thonnard  
J. of Geophysical Research - A paraitre fin 1985.
- /112/ G.S. Hurst, C.H. Chen, S.D. Kramer, B.T. Cleveland, R. Davis Jr  
R.K. Rowley, F. Gabbard, F.J. Schima  
Phys. Rev. Lett. Sept 10<sup>th</sup> (1984),1116

- /113/ C.H. Chen, S.D. Kramer, S.L. Allman, G.S. Hurst  
Appl. Phys. Lett. 44(6), (1984), 640
- /114/ J.P. Young, D.L. Donohue, D.H. Smith  
Int. J. Mass Spectrom. Ions Phys. 56, (1984), 307
- /115/ J.P. Young, G.S. Hurst, S.D. Kramer, M.G. Payne  
Anal Chem. 51, (1979), 1050A
- /116/ G.S. Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer, C.H. Chen  
Phys. Today, Sept 1980
- /117/ D.W. Beekman, T.A. Callcott, S.D. Kramer, E.T. Arakawa, G.S. Hurst  
E. Nussbaum- Int J. Mass Spectrom. Ions Phys. 34, (1980), 89
- /118/ R. Vambartsumyan, A.M. Apatin, V.S. Letokhov, A.A. Makarov  
V.L. Mislin, A.A. Pureskii, N.P. Furzikhov  
Sov. Phys. JEPP. 43, (1976), 866
- /119/ W.F. Meggers, C.H. Corliss, B.F. Scribner  
Tables of spectral lines intensities. NBS Monograph 32(I), (1961)
- /120/ G.S. Hurst, M.G. Payne, S.D. Kramer, C.H. Chen, R.C. Phillips  
S.L. Allman, G.D. Alton, J.W. Dabbs, R.D. Willis, B.E. Lehmann  
Soumis pour publication dans "Reports on progress in Physics"
- /121/ J.P. Young, D.L. Donohue  
Anal Chem. 55, (1983), 88
- /122/ N.S. Noyer, S.W. Downey, C.M. Miller  
Anal Chem. 57, (1985), 1144
- /123/ J.C. Travis  
J. Chem. Educ. 59(11), (1982), 909
- /124/ J.E. Hall, R.B. Green  
Anal Chem. 57, (1985), 57
- /125/ L.J. Moore, J.D. Fassett, J.C. Travis  
Anal Chem. 56, (1984), 2770
- /126/ S.L. Tony, W.W. Harrison  
Anal Chem. 56, (1984), 2028
- /127/ F.M. Kimock, J.P. Baxter, D.L. Pappas, P.H. Kobin, N. Winograd  
Anal Chem. 56, (1984), 2782
- /128/ Nicolet Analytical Division  
Note n° 930.
- /129/ J.D. Fassett, J.C. Travis, L.J. Moore, F.E. Lytle  
Anal Chem. 55, (1983), 765
- /130/ J.F. Muller, F. Verdun, G. Krier, M. Lamboulé, J.L. Tourmann, D. Muller  
S. Loreck-C.R. Acad. Sc. Paris 299(II), 16, (1984), 1113
- /131/ H. Vogt, H.J. Heinen, S. Meier, R. Wechsung  
Fres. Z Anal Chem. 308, (1981), 195

- /132/ D. Demain, C. Portella, L. Sowa  
Rapport LECES RI/L 46, Fév. 1981 - Maizière les Metz F.
- /133/ P.W. Atkins  
Physical Chemistry - Oxford University Press.
- /134/ C.R.C. Handbook of Chemistry and Physics  
61<sup>st</sup> edition (1980-1981)
- /135/ a- F. Verdun, G. Krier, J.F. Muller  
Congrès international de spectrométrie de masse - Sept 1985.  
b- J.F. Muller, G. Krier, F. Verdun, D. Muller  
Congrès international de spectrométrie de masse - Sept 1985.
- /136/ J.F. Eloy  
Les lasers de puissance, applications - Masson 1985
- /137/ N. Omenetto  
Analytical Spectroscopy - Vol 50 in Anal Chem - Wiley interscience.
- /138/ N. Fürstenau  
Fres Z Anal Chem. 308, (1981), 201
- /139/ R. Lesclaux, J. Jousset-Dubien  
Organic Molecular Photophysics Eds Birks-J Wiley & Sons London
- /140/ P.W. Jones, P.H. Leber  
Carcinogénèse, et de mutagène - PAH - Ann Arbor Sc. 1979 -
- /141/ A.R. Spurr  
J. Ultrastructure Research 26, (1969), 31
- /142/ V.S. Antonov, V.S. Iotokov, A.N. Shibanov  
Appl. Phys. 25, (1981), 71
- /143/ S.E. Egorov, V.S. Letokhov, A.N. Shibanov  
Sov. Tech. Phys. Lett. 9(6), (1983), 303
- /144/ S.E. Egorov, V.S. Letokhov, A.N. Shibanov  
Chem. Phys. 85, (1984), 349
- /145/ V.S. Antonov, S.E. Egorov, V.S. Letokhov, A.N. Shibanov  
Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz 38(4), (1983), 185
- /146/ V.S. Antonov, V.S. Letokhov, Y.A. Matveyets, A.N. Shibanov  
Laser Chem. 1(1), (1982), 37
- /147/ R.C. Jarnagin  
Accounts Chem. Res. 4(12), (1971), 420
- /148/ J.F. Muller  
Journées métall. (1982), 482
- /149/ F. Verdun, J.F. Muller, G. Krier  
Laser Chem. sous prese, à paraitre fin 85.