

# Spectroscopie des plasmas

(...contexte plasmas LIBS, Calibration Free LIBS)

O. Peyrusse<sup>1</sup>, G. Travaillé<sup>2</sup>

<sup>1</sup>CELIA, UMR 5107 Université Bordeaux 1 - CEA - CNRS, FRANCE

<sup>2</sup>CPMOH, UMR 5798 Université Bordeaux 1 - CNRS, FRANCE

→ en collaboration avec B. Bousquet, L. Canioni  
(CPMOH)

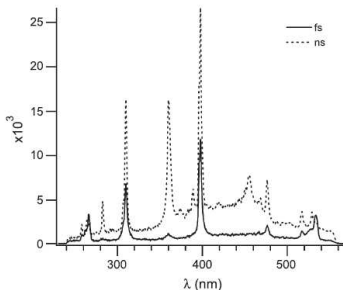
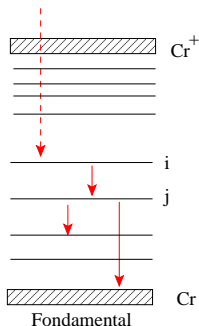
# Généralités

Emission radiative d'un plasma...

## 3 Processus de rayonnement:

- transitions libre-libre (Bremmstrahlung...)
- transitions libre-lié (Recombinaison radiative)
- transitions lié-lié (émission spontanée)

J.-B. Sirven et al, Spectrochim.  
Acta Part B 2004



# Rayonnement émergent d'un plasma

Quantités importantes pour le calcul du spectre

On part de l'équation de base pour les photons

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\nu}{\partial t} + \vec{\Omega} \cdot \vec{\nabla} I_\nu = j_\nu - k_\nu I_\nu$$

C'est l'équation de transfert pour l'intensité radiative  $I_\nu$  (point de vue corpusculaire).

Il apparaît

- $j_\nu = j_\nu^{ff} + j_\nu^{fb} + \sum_{i,j} j_{ij}^{ij}$  coefficient d'émission
- $k_\nu = k_\nu^{ff} + k_\nu^{bf} + \sum_{i,j} k_{ij}^{ij}$  coef. d'absorption

# Emissivité pour une transition i-j

où par exemple,

$$j_{\nu}^{ij} = \frac{1}{4\pi} h\nu_{ij} A_{ij} N_i^Z \phi_{ij}(\nu)$$

- $h\nu_{ij}$  (énergie de raie) et  $A_{ij}$  (taux de transition radiative), sont des **quantités atomiques structurelles** (issues d'un code de structure atomique)
- $N_i^Z$  est la **population** du niveau i dans l'ion de charge Z (issue d'un modèle d'équilibre)
- $\phi_{ij}(\nu)$  est le **profil** de la transition (issu d'un modèle d'élargissement)

# Modèles d'équilibre (calcul des $N_i^Z$ ) - I

- Hautes densités et/ou basses températures:  
Les collisions assurent la thermalisation  $\Rightarrow$   
**Equilibre Thermodynamique Local**

$$\frac{N_1^{Z+1} N_e}{N_i^Z} = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2} g_1^Z}{h^3 g_i^Z} e^{-\chi_i^Z/kT}$$

(Equation de Saha-Boltzmann)

Données atomiques nécessaires: les potentiels d'ionisation  $\chi_i^Z$ , c.a.d. les énergies des niveaux.

# Modèles d'équilibre (calcul des $N_i^Z$ ) - II

- (Très) basses densités et hautes températures:  
**Equilibre coronal** (couronne solaire, plasmas de Tokamaks)

2 processus prépondérants

- ionisation collisionnelle (taux  $S$ )
- recombinaison radiative (taux  $R$ ) + autoionisation

$$\frac{dN_1^Z}{dt} = -S_1^Z N_1^Z + R_1^Z N_1^{Z+1}$$

pour les niveaux fondamentaux.

# Modèles d'équilibre (calcul des $N_i^Z$ ) - III

- Densités intermédiaires: tous les processus sont à prendre en compte
  - ⇒ **Equilibre Collisionnel-Radiatif**
    - Désexcitation radiative
    - Excitation  $\leftrightarrow$  Désexcitation par impact  $\bar{e}$
    - Ionisation par impact  $\bar{e} \leftrightarrow$  Recombinaison à 3 corps
    - ...

Système des équations de bilan:

$$\frac{dN_i^Z}{dt} = - \sum_{j,Z} T_{ij}^Z N_i^Z + \sum_{j,Z} T_{ji}^Z N_j^Z$$

Données atomiques nécessaires: toutes les **sections efficaces** correspondants aux transitions i-j prises en compte (en plus des énergies).

# ETL vs HETL

"A necessary condition is that electron collisional rates for a given transition exceed the corresponding radiative rates by about an order of magnitude"  
(H.R. Griem)

$$N_e(\text{cm}^3) \geq 1.8 \times 10^{14} T_e^{1/2} (\Delta E_{ij})^3$$

$T_e, \Delta E_{ij}$  en eV.

**Le plus sûr est de faire une étude HETL afin de vérifier si l'ETL est satisfait.**

# Structure atomique

Energies et fonctions d'onde pour un système à  $N$   $\bar{e}$

$\Rightarrow$  Recherche des **fonctions propres et énergies propres** ( $H\psi = E\psi$ ) de l'Hamiltonien atomique (ici sous-forme non-relativiste)

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i,j(j<i)}^N \frac{Z}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i,$$

$\Rightarrow$  **Energies des niveaux, taux radiatifs** entre ces niveaux (transitions dipolaires électriques (**E1**), quadripolaires-électriques (E2), magnétiques (M1))

# Théorie de la structure atomique (I)

(Survol rapide)

Approche traditionnelle du **potentiel central**,  $H = \sum_{i=1}^N [-\frac{1}{2}\Delta_i + V(r_i)] + [\sum_{i=1}^N -\frac{Z}{r_i} - V(r_i) + \sum_{i,j(j<i)}^N \frac{Z}{r_{ij}} + h_{s.o}]$

où  $V(r)$  est purement **local** et purement **radial**.

- **1** - la solution du premier terme est un **produit antisymétrisé** de **fonctions monoélectroniques** (déterminant de Slater)

$\Phi_{nlmm_s} = R_{nl} Y_{lm}(\theta, \phi) \chi_{m_s}$  où la partie radiale est solution de

$$\left[ -\frac{1}{2r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + V(r) - \epsilon_{nl} \right] R_{nl} = 0$$

# Théorie de la structure atomique (II)

- Le jeu des  $(n, \ell)$  constitue une **configuration**, ex.  $1s^2 2s^2 2p^3$
- Le choix des  $m, m_s$  est dicté par le **principe de Pauli**
- Dégénérescence en  $m, m_s$ ,  $E = \sum_{i=1}^N (\epsilon_{nl})_i$

## ● 2 - Le sd terme est évalué au 1<sup>er</sup> ordre de perturbation.

- on recense tous les det. de Slater possibles
- les **solutions** sont écrites sous la forme

$$\psi_{JM}^c = \sum_S C_S \text{Dets}_S$$

- $[H, J^2] = 0$  et  $[H, J_z] = 0 \Rightarrow$  les états sont aussi états propres de  $J^2, J_z$ . **On peut exploiter cette symétrie pour diagonaliser le terme de perturbation** → **structure en niveaux** **J**

# Théorie de la structure atomique (III)

Calcul des orbitales radiales - Potentiel moyen  $V(r)$

- **Hartree-Fock** (minimisation de  $\langle E_c \rangle +$  contrainte d'orthonormalisation)  $\rightarrow$  système d'équations intégrodifférentielles nonlinéaires pour le jeu des orbitales
- **Potentiel paramétrique**
- **Thomas-Fermi-(Dirac)**
- $V(r)$  construit comme la somme du potentiel du noyau, de Hartree et d'un terme dit "d'échange-corrélation"
  - **Local-Density-Approximation**
  - **HX** (Cowan)
  - **Optimized-Effective Potential (OEP)**

# Théorie de la structure atomique (IV)

- Certains états sont mieux décrits par des fonctions d'onde du type

$$\psi_{JM} = \sum_c \alpha_c \psi_{JM}^c,$$

c'est le problème de l'**interaction de configuration** (prise en compte des corrélations entre les  $\bar{e}$ ).

- **Validité des calculs *ab initio***, 5% sur les énergies
- Les **taux de transition radiative** se calculent à l'aide des fonctions d'onde

$$A(c' J' M' \rightarrow c J M) = a \times$$

$$(E' - E)^3 \sum_{q=0,\pm 1} | \langle c J M | \sum_{i=1}^N r_i C_q^{(1)}(i) | c' J' M' \rangle |^2$$

# Choix des configurations

pour un plasma maxwellien

- Pour chaque espèce, atome neutre, ion<sup>+</sup>, ion<sup>++</sup>, etc ... on construit la **configuration fondamentale** (de plus basse énergie)  
Ex. Aluminium
  - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$  (Al neutre)
  - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$  (Al<sup>+</sup>)
  - $1s^2 2s^2 2p^6 3s$  (Al<sup>++</sup>)
- On excite 1 ou 2  $\bar{e}$  de la sous-couche de valence  $\rightarrow (n\ell)$ ,  $n \leq 10$
- On excite 1  $\bar{e}$  de la première sous-couche interne ...

**On s'arrête quand les énergies d'excitation sont supérieures à 4-5  $kT_e$**

# Taux pour les divers processus

- Le code de structure donne les taux de transition radiative  $A_{ij}$
- **Excitation collisionnelle**
  - formulations semi-empiriques (Van-Regemorter)
  - formulations quantiques (Distorted-Wave, C-C)
- **Recombinaison radiative**
  - formulation semi-empirique de Seaton
  - Microversibilité à partir de la photoionisation
- **Ionisation collisionnelle**
  - formulation semi-empirique de Lotz
  - formulation quantique (Distorted-Wave)

**Les plasmas LIBS ne semblent pas imposer d'aller plus loin que l'utilisation de formules semi-empiriques**

# Profils des raies spectrales (I)

Elargissement de type gaussien (effet **Doppler thermique**) + Elargissement lorentzien (**élarg. naturel** et **élarg. d'impact elec.**)  $\Rightarrow$

$$\phi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu_D} H(x, y)$$

où  $H(x, y)$  est la **fonction de Voigt**.

$$H(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2) dt}{y^2 + (x - t)^2}$$

où  $x = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}$ ,  $h\Delta\nu_D = h\sqrt{\frac{2kT}{Mc^2}}\nu_0$  étant la **demi-largeur (1/e) Doppler**.  $y = \frac{\Delta\nu_L}{\sqrt{\ln 2} \Delta\nu_D}$  où  $h\Delta\nu_L$  est la **demi-largeur totale de Lorentz**.

# Profils des raies spectrales (II)

Pour des **raies isolées**, il existe des formules semi-empiriques (impacts électroniques). Ex. M.S. Dimitrijevic, N. Konjevic, *Astron. Astrophys.* **172**, 345 (1987):

$$h\Delta\nu_L = N_e \frac{4\pi \hbar^3}{3 m^2} \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left(0.9 - \frac{1.1}{Z}\right) \times$$
$$\sum_{j=i,f} \left(\frac{3n_j}{2Z}\right)^2 (n_j^2 - l_j^2 - l_j - 1)$$

où  $n_i$ ,  $l_i$  et  $n_f$ ,  $l_f$  sont les nombres quantiques caractérisant l'orbitale initiale et l'orbitale finale, respectivement.  $Z$  est la charge effective.

# Calcul d'un spectre d'émission - résumé

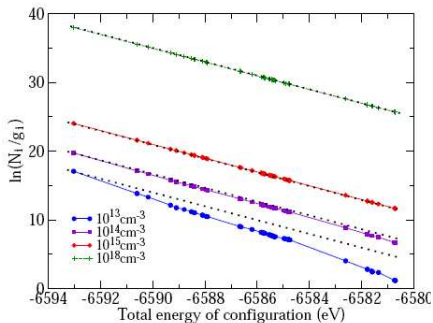
(Tenant compte des spécificités du contexte LIBS, c.a.d ETL ou proche ETL)

- On choisit une liste de **configurations élec.**
- On fait un calcul *ab initio* des niveaux associés:  
Energies  $E_i$ , taux radiatifs  $A_{ij}$
- Recalage éventuel des fréquences de transition  
 $E_i - E_j$
- Calcul des **populations des niveaux**
  - si ETL: Saha-Boltzmann
  - si HETL: construction d'un modèle collisionnel-radiatif
- Attribution d'un **profil** et calcul du **spectre...**
- **Boltzmann plots** des populations et/ou des émissivités (Calibration Free LIBS)

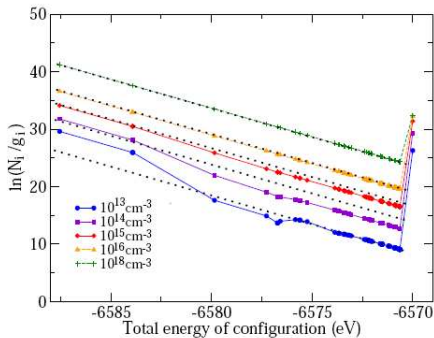
# Boltzmann Plots: $\text{Log}(N_i/g_i) = f(E_i)$

modèle CR: Al neutre (100 niv.), Al<sup>+</sup> (119 niv.), Al<sup>++</sup> (1 niv.);  $T_e=1$  eV

Al neutre



Al<sup>+</sup>



ETL pour  $N_e > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

ETL pour  $N_e \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

# Influence de la réabsorption

attention pour les Boltzmann plots en émissivité...

- **Le spectre dépend de la dimension du plasma** (à l'ETL et HETL) . ex. du plasma uniforme

plan  $I_\nu = \frac{j_\nu}{k_\nu}(1 - e^{-k_\nu L})$

- $k_\nu L \ll 1$ ,  $I_\nu = j_\nu L$
- $k_\nu L \gg 1$ ,  $I_\nu = \frac{j_\nu}{k_\nu}$

- **La réabsorption peut affecter les populations elles-mêmes** (radiation trapping). Dans un contexte HETL, les populations se calculent par l'introduction de facteurs d'échappement (qui dépendent de la géométrie de milieu).

$$A_{ij} \rightarrow \theta_{ij} A_{ij}, (\theta_{ij} < 1)$$

# Conclusion

- La spectroscopie des plasmas (LIBS) nécessite un **jeu adéquate de données atomiques**.
  - Les codes *ab initio* peuvent donner des résultats peu précis pour les neutres des éléments mi-lourds à lourds...
- L'étude de G. Trauvillé montre que l'**on est (au moins dans l'AI) très proche de l'ETL** dans des conditions stationnaires.
- **Attention aux éventuels phénomènes de réabsorption** (différents pour chaque raie)
- **A étudier:**
  - les mélanges en HETL (c.f. effets de matrices)
  - les situations non-stationnaires (couplage d'un modèle Coll.-Rad. en postprocesseur d'un modèle hydro.