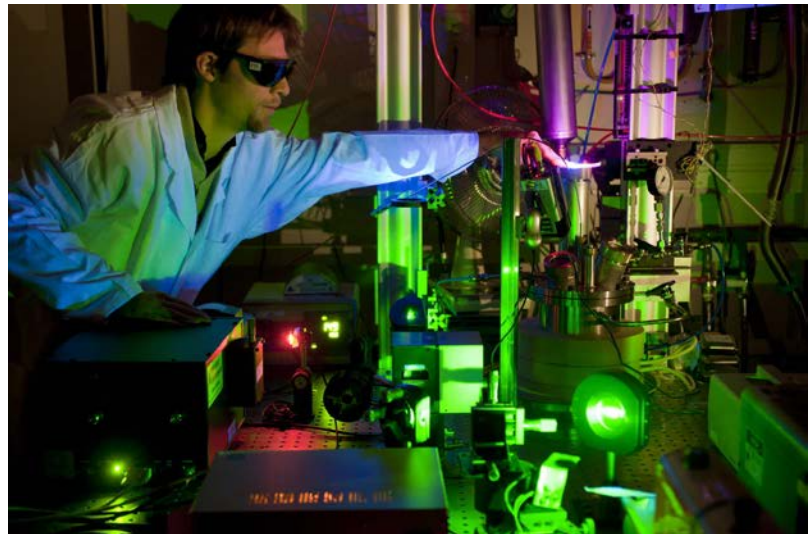


LA LIBS : LES APPLICATIONS D'UN LASER D'ANALYSE, DES SYSTÈMES NUCLÉAIRES À L'EXPLORATION SPATIALE

20 juin 2014



© P.Stroppa/CEA

DOSSIER DE PRESSE

Contact Presse : CEA / Service Information-Media

Nicolas TILLY | T. +33 (0)1 64 50 17 16 | P. +33 (0)6 82 47 77

nicolas.tilly@cea.fr

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

Direction de la Communication | Service Information-Média

91191 Gif-sur-Yvette Cedex | T. +33 (0)1 64 50 20 11 | F. +33 (0)1 64 50 28 92

Établissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

SOMMAIRE

INTRODUCTION	3
LA LIBS : HISTORIQUE ET ENJEUX	4
PRINCIPES PHYSIQUES ET AVANTAGES DE LA TECHNOLOGIE LIBS	5
<i>PRINCIPES PHYSIQUES.....</i>	<i>5</i>
<i>LES AVANTAGES DE LA TECHNIQUE</i>	<i>7</i>
LA LIBS DANS LA RECHERCHE ET DANS L'INDUSTRIE	8
<i>ENJEUX DE LA RECHERCHE FRANÇAISE ET INTERNATIONALE</i>	<i>8</i>
<i>LA LIBS DANS L'INDUSTRIE</i>	<i>9</i>
LA LIBS AU CEA.....	9
<i>DÉCLINAISONS TECHNOLOGIQUES DE LA LIBS</i>	<i>10</i>
<i>LES CHAMPS D'APPLICATION</i>	<i>12</i>
L'analyse in situ	12
L'environnement	13
La micro-analyse	13
La sécurité civile et militaire, la contrefaçon.....	14
Le patrimoine culturel	15
La biologie.....	16
L'exploration de mars	17
ANNEXE : DE LA LIBS À CHEMCAM	24

INTRODUCTION

La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS (acronyme anglais pour Laser Induced Breakdown Spectroscopy), a été développée dès l'invention du laser en 1960.

Cette technique d'analyse toute optique, permettant de réaliser des mesures multi élémentaires simultanées, à distance, et sur tous types de matériaux (solides, liquides, gazeux, ...), offre des possibilités d'applications uniques. Les premiers instruments utilisant cette technologie se sont donc développés rapidement, avec d'abord des applications de laboratoire, puis industrielles à partir des années 90.

Au sein du CEA, la Direction de l'énergie nucléaire s'est intéressée à la LIBS car elle est particulièrement adaptée à l'analyse en conditions extrêmes. La Direction de l'énergie nucléaire a ainsi acquis un savoir-faire dans les applications nucléaires de la technique au travers d'études sur l'analyse en milieu confiné, comme l'analyse à distance de matériaux portés à très haute température, ou encore de certains matériaux radioactifs.

Aujourd'hui, la Direction de l'énergie nucléaire, joue un rôle majeur dans le développement de cette technologie :

- Ses travaux couvrent tous les grands champs d'application de la LIBS : l'analyse in situ (pour l'industrie métallurgique, chimique, nucléaire, etc...), l'environnement, la micro-analyse, la sécurité civile et militaire, la contrefaçon, la biologie.
- Ses recherches vont des aspects les plus fondamentaux, jusqu'au développement d'instruments commerciaux.

Le développement de l'instrument ChemCam, qui équipe le Rover Curiosity illustre ce champ de compétence de la Direction de l'énergie nucléaire. Destiné à l'analyse de la composition élémentaire des roches martiennes, il constitue un élément déterminant de la mission.

LA LIBS : HISTORIQUE ET ENJEUX

La spectroscopie de plasma induit par laser, ou LIBS (acronyme anglais pour *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), a été développée dès l'invention du laser en 1960. Trois ans plus tard, les chercheurs français Jeannine Debras-Guédon et Nicole Liodec sont les premiers à publier sur l'utilisation du laser pour l'analyse spectrochimique d'échantillons solides. Entre 1964 et 1967, les premiers instruments basés sur l'ablation laser sont développés par Zeiss (Allemagne) et Jarell-Ash (Etats-Unis). Les performances analytiques de ces instruments ne pouvant concurrencer, à l'époque, celles des techniques conventionnelles de spectroscopie à étincelle, la technique LIBS est demeurée un champ de recherches peu exploré pendant une quinzaine d'années.

En 1981 est introduit l'acronyme LIBS en référence au claquage de l'air (*breakdown* en anglais) par les impulsions laser lors de la création du plasma. À cette époque, la LIBS suscite un regain d'intérêt avec l'apparition de lasers de plus en plus puissants, délivrant des impulsions de plus en plus courtes. Sous l'impulsion du Laboratoire de Los Alamos (États-Unis), convaincu des avantages uniques de cette technique, de nombreuses applications sont développées que ce soit pour l'analyse de liquides, de gaz ou de solides.

Dans les années 90, les applications s'orientent vers des problématiques plus pratiques que théoriques, telles que la surveillance de la contamination environnementale, le contrôle de procédés de fabrication ou le tri de matériaux. Les efforts de recherche se concentrent sur le développement d'une instrumentation robuste et portable. Des fibres optiques sont intégrées dans les systèmes LIBS pour amener la lumière du plasma jusqu'au spectromètre et occasionnellement pour transporter le faisceau laser. En 1988, le premier système portable est fabriqué à Los Alamos pour la détection du béryllium dans l'environnement. D'autres versions suivront, comme celle, de la taille d'une petite valise, dédiée à l'analyse de contaminants dans les sols et du plomb dans la peinture.

Au même moment, la Direction de l'énergie nucléaire du CEA s'intéresse à la LIBS car elle est bien adaptée à l'analyse en conditions extrêmes. Elle acquiert ainsi un savoir-faire dans les applications nucléaires de la technique au travers d'études sur l'analyse en milieu confiné, comme l'analyse à distance de matériaux portés à très haute température ou encore de certains matériaux radioactifs. Il a depuis acquis une expertise reconnue internationalement sur la mesure par LIBS.

En ce début de 21^{ème} siècle, la LIBS voit son champ d'applications passer du laboratoire à celui du monde industriel. Cette étape, tirée par le besoin, marque un tournant qui devrait amener à positionner la technique sur les créneaux pour lesquels ses avantages intrinsèques sont déterminants. Dans ce contexte, plusieurs sociétés se consacrent à la mise au point de nouveaux systèmes LIBS, tirant avantage des développements récents de lasers compacts, de spectromètres et de détecteurs miniatures. En France, la Direction de l'énergie nucléaire du CEA joue un rôle majeur dans le développement de ces technologies, par sa capacité à mener une R&D allant des aspects les plus fondamentaux, jusqu'au développement d'instruments commerciaux.

PRINCIPES PHYSIQUES ET AVANTAGES DE LA TECHNOLOGIE LIBS

PRINCIPES PHYSIQUES

La technique LIBS consiste à focaliser une impulsion laser sur le matériau à étudier pour le vaporiser sous forme d'un plasma ; l'analyse spectrale de la lumière émise permet de déterminer la composition chimique élémentaire du matériau.

- L'interaction d'un faisceau laser pulsé d'éclairement élevé (puissance lumineuse délivrée par unité de surface), atteignant localement quelques milliards de watts par cm^2 , avec un matériau, provoque un échauffement brutal de la surface éclairée et sa vaporisation sous forme d'un plasma (figure 1).

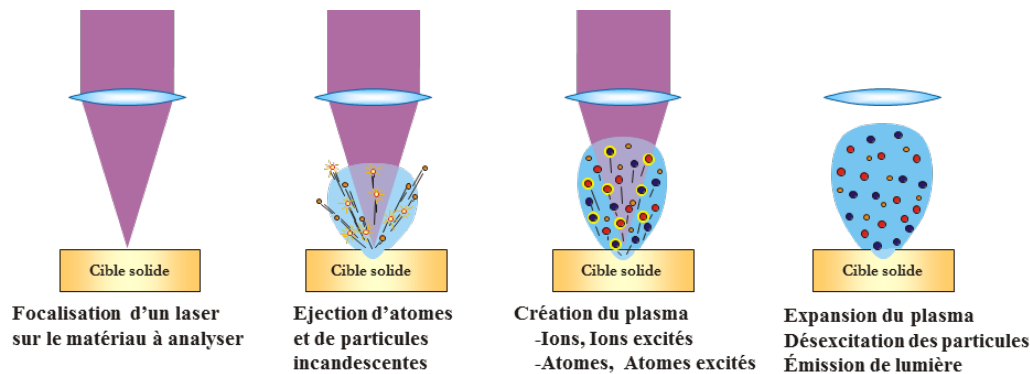


Figure 1 : principe de la création d'un plasma LIBS © CEA

- Les atomes et les ions éjectés et portés dans des niveaux d'énergie excités émettent, en se désexcitant, un spectre constitué de raies atomiques, dont la longueur d'onde permet d'identifier les éléments présents et dont l'intensité est proportionnelle à la concentration des atomes émetteurs (figure 2). On en déduit ainsi la composition élémentaire du matériau.

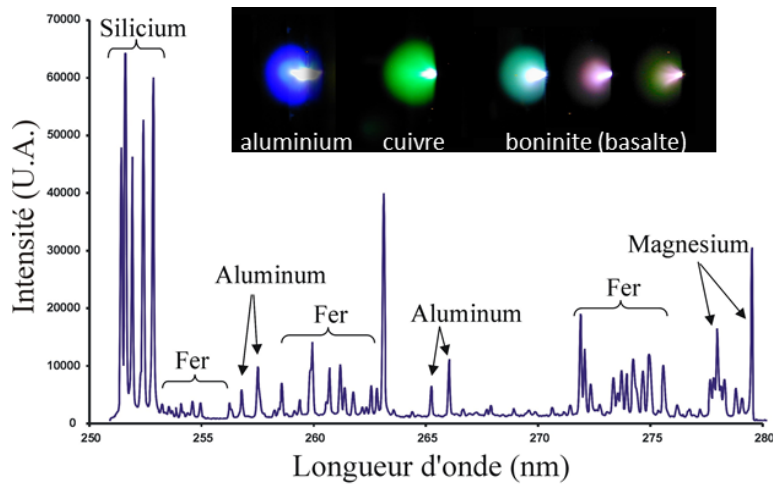


Figure 2 : plasmas LIBS et spectre d'émission optique montrant la possibilité d'identifier les éléments chimiques © CEA

- Les concentrations des éléments peuvent être déterminées de différentes façons. La plus répandue consiste à étalonner la mesure à l'aide d'échantillons similaires (par exemple des roches de même nature) de composition connue, mesurée par une autre technique.

Cette approche est réalisable en laboratoire. Hors du laboratoire, il en va tout autrement car les matériaux à analyser sont en général non connus a priori. Il est alors nécessaire de rechercher des méthodes innovantes de traitement du signal permettant de relier l'intensité des raies d'émission à la composition du matériau, sans avoir recours à un étalonnage préalable. L'étude et la mise au point de telles méthodes constituent un des principaux thèmes de recherche sur la LIBS, menés par le Service d'Études Analytiques et de Réactivité des Surfaces (CEA/DPC/SEARS) de la Direction de l'énergie nucléaire au CEA.

Le spectre global peut aussi être vu comme une « empreinte digitale » de l'échantillon. Des méthodes avancées de traitement des données permettent ainsi d'identifier rapidement les matériaux d'après leur spectre LIBS.

LES AVANTAGES DE LA TECHNIQUE

La LIBS est une technique d'analyse élémentaire toute optique qui offre des possibilités d'application uniques :

- Elle permet de réaliser des mesures sans contact. Non intrusive, elle est ainsi bien adaptée à l'analyse à distance, en ligne ou *in situ*¹, de terrain, sans prélèvement ni préparation d'échantillon. C'est une technique rapide : la durée de mesure est généralement de quelques secondes à quelques minutes selon les conditions expérimentales.
- Comme toutes les méthodes basées sur la spectroscopie d'émission, la LIBS permet de réaliser une analyse multi-élémentaire simultanée. La totalité des éléments chimiques de la classification périodique peut être détectée simultanément, avec une limite de détection propre à chaque élément, pouvant atteindre la ppm (partie par million, 1 ppm = 0.0001 %) dans les cas les plus favorables.
- Enfin, c'est une technique capable d'analyser les solides, les liquides, les gaz et les aérosols, et dont l'instrumentation va du système entièrement portable jusqu'au dispositif transportable dans un véhicule, voire entièrement robotisé, selon l'application et les besoins.

La LIBS est donc particulièrement adaptée lorsque l'échantillon se trouve dans un environnement contraignant, ou que le prélèvement d'échantillon est difficile ou même impossible (milieu à haute température, matières radioactives, exploration spatiale...). Cette capacité unique se décline aussi dans le domaine de l'analyse en ligne, en particulier dans le secteur industriel (contrôle de procédé), qui est également un champ d'application privilégié de la LIBS.

Par ailleurs, l'instrumentation en LIBS peut être très compacte, car elle bénéficie de l'existence de lasers et de spectromètres de dimension réduite, typiquement inférieure à 20 cm. On peut alors réaliser des systèmes entièrement portables ayant une autonomie de plusieurs heures, pour des applications d'analyse de terrain.

Enfin, dans certaines configurations, la LIBS permet de réaliser une analyse élémentaire au niveau microscopique, avec une résolution latérale pouvant descendre jusqu'à 2 µm voire moins.

¹ Les analyses sont réalisables sur place, sans interférer avec les conditions environnementales initiales ou les processus en cours.

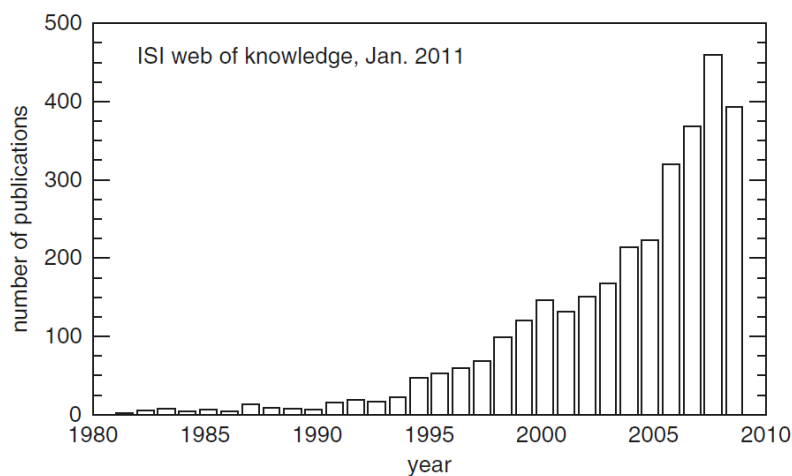
LA LIBS DANS LA RECHERCHE ET DANS L'INDUSTRIE

ENJEUX DE LA RECHERCHE FRANÇAISE ET INTERNATIONALE

En France, une vingtaine d'équipes travaillent sur le développement de la LIBS, de la recherche très fondamentale sur la physique du plasma, jusqu'au développement d'instrumentations pour des analyses dédiées à une application donnée. La Force des équipes de la Direction des énergies nucléaires du CEA est de travailler sur l'ensemble de la chaîne allant de la physique la plus fondamentale, jusqu'à la mise en œuvre de technologies appliquées commerciales.

La recherche implique par ailleurs de nombreuses équipes dans le monde, comme le montre le graphique ci-dessous. Elle s'étend aujourd'hui dans tous les pays, y compris les pays en développement, par exemple récemment le Pérou et la Chine.

La LIBS commence même à figurer au programme d'universités en tant que technique d'analyse élémentaire, en France comme à l'étranger.



Graphique : nombre de publications sur la LIBS depuis 1980 (extrait de *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Fundamentals and Applications*, R. Noll, Springer, 2012).

Si la technologie LIBS est une technique générique, elle doit être déclinée dans le domaine de la méthodologie et de l'instrumentation pour chaque adaptation spécifique visée. Les enjeux de la recherche concernent principalement 2 domaines :

- La méthodologie. La LIBS étant une technique d'analyse non absolue, l'obtention de valeurs quantitatives nécessite préalablement l'obtention de courbes d'étalonnages, ce qui peut s'avérer complexe pour l'analyse de solides, d'aérosols et de gaz. La réalisation d'étalon est ainsi indispensable, et ce pour chaque type de matrice. De plus la sélectivité de la LIBS vis à vis de plusieurs éléments simultanément présents impose de mieux comprendre la sensibilité du signal LIBS aux éléments chimiques qui sont présents dans le plasma. Cela passe par des études de la physique du plasma, par une meilleure compréhension de l'interaction laser matière y compris dans son aspect temporel et par l'obtention de modèles physique et numérique.
- L'instrumentation. La LIBS est une association judicieusement optimisées de diverses briques (laser, chemins optiques, spectrophotomètre, optoélectronique, etc...). C'est dans le domaine de la fiabilité et de la robustesse des lasers que des progrès sont attendus : l'utilisation à l'échelle industrielle de la LIBS nécessitant des fonctionnements en continu sur des durées de plusieurs milliers d'heures, dans des environnements qui sont généralement hostiles (poussières, variations de température, déplacement du matériel, etc..). Ainsi des gammes plus robustes de laser sont nécessaires et attendus pour favoriser une industrialisation à grande échelle.

LA LIBS DANS L'INDUSTRIE

Aujourd'hui, la technique LIBS commence réellement à prendre son essor dans l'industrie. En France, deux industriels produisent des systèmes LIBS, Bertin en région PACA, et IVEA en Île de France, qui s'appuie sur les brevets et les savoirs faire CEA. Le coût d'un système LIBS commercial peut varier entre 30 et 150 000 euros pour un appareil standard, et dépend beaucoup de l'application visée, du niveau de sensibilité ou de la polyvalence recherchée.

À PROPOS D'IVEA

IVEA est une société française créée fin 2005 et basée en Ile-de-France, au cœur du plateau de Saclay. IVEA propose des solutions complètes d'analyse élémentaire par Spectroscopie de plasma induit par laser (LIBS). Ces systèmes, développés sous licence du CEA et d'AREVA NC permettent de déterminer rapidement la composition élémentaire des matériaux (solide, liquide, gaz et aérosols). La gamme de produits développés par IVEA permet de couvrir une large gamme d'applications.

En quelques chiffres :

- 8 ans d'expérience
- 14 personnes
- 7 systèmes LIBS standard
- 320 m² de locaux sur le plateau de Saclay

http://ivea-solution.com/lib/accueil.php?products_id=31

LA LIBS AU CEA

Les études menées sur la LIBS dans les laboratoires de la Direction de l'énergie nucléaire sur le site de Saclay consistent à décliner les principes généraux de la technologie LIBS pour développer des instruments à visées applicatives concrètes. Le CEA s'intéresse à quasiment tous les champs d'applications de la LIBS, avec pour domaines privilégiés, l'analyse en milieu industriel, l'environnement, la sécurité civile et militaire et la biologie.

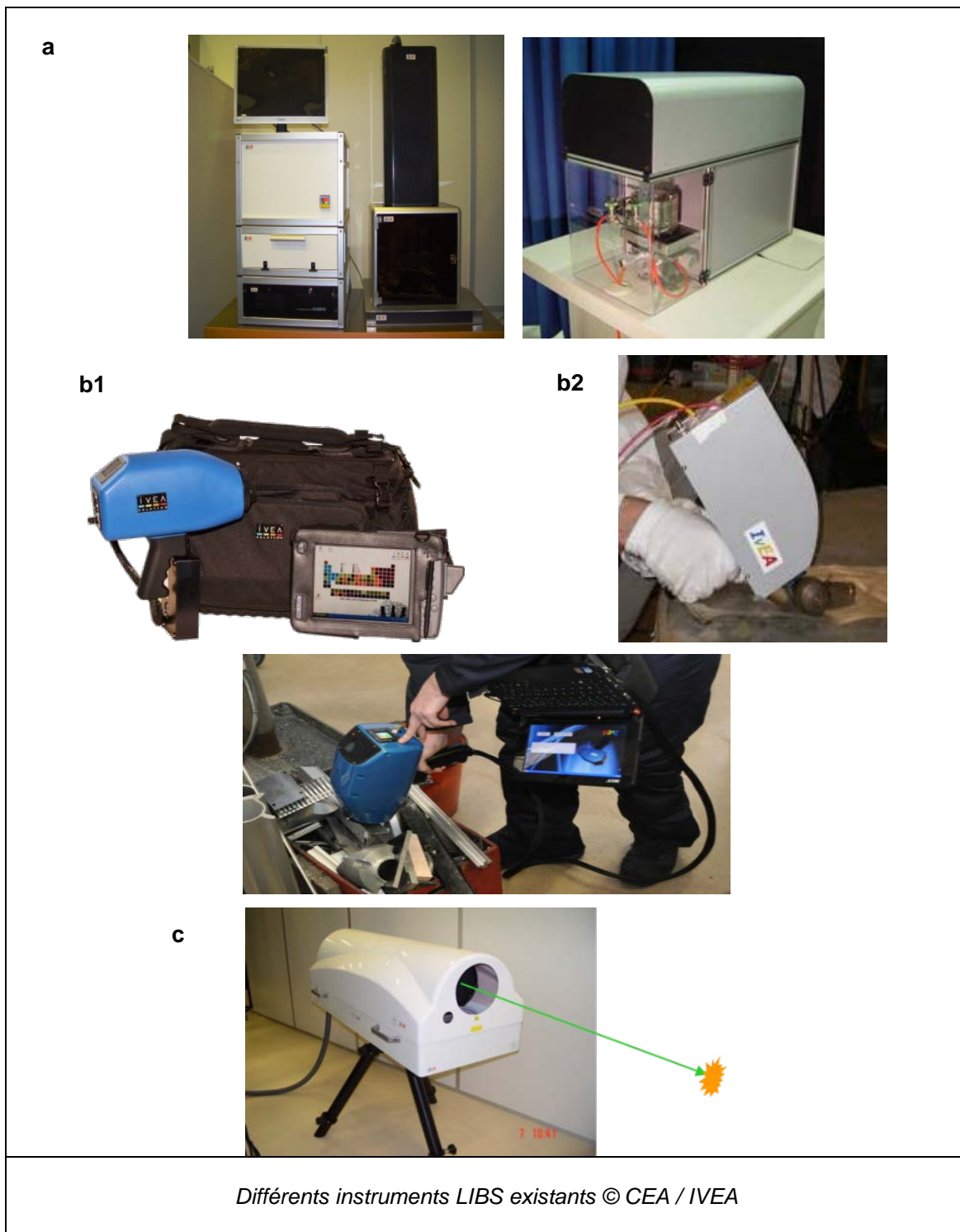
Selon les domaines d'applications, les recherches et développements sont à des degrés de maturité différents, allant d'études de laboratoires, pour ce qui concerne par exemple l'environnement, à des produits déjà commerciaux et commercialisés pour la sécurité civile ou l'analyse in situ.

DÉCLINAISONS TECHNOLOGIQUES DE LA LIBS

- Le développement d'un instrument basé sur la technologie LIBS implique des innovations et des choix d'options de conception, au niveau des trois grandes briques de bases qui constituent les systèmes LIBS, pour répondre à l'application visée :
- la tête laser incluant un système optique pour focaliser le faisceau et collecter la lumière du plasma ;
- l'unité centrale avec spectromètre et alimentations ;
- le PC de commande.

Ainsi, différentes configurations peuvent être envisagées en fonction de l'application visée. Par exemple, la société francilienne IVEA, qui s'appuie sur le savoir-faire du CEA et en exploite les brevets, a développé plusieurs concepts, parmi lesquels on peut citer :

- pour le laboratoire, un système transportable en configuration analyse de liquide ou de solide (cf : photos a)
- pour des mesures de terrain, des systèmes portables (à la main ou par un robot) (cf : photos b)
- système totalement portable contenant un mini-laser](cf : photo b1)
- sonde optique passive reliée à l'unité centrale, au laser et au PC par des fibres optiques](cf : photo b2)
- un système pour des mesures à distance (3 à 10 m), basé sur le principe de ChemCam, l'instrument embarqué sur le rover Curiosity (cf photo c)



LES CHAMPS D'APPLICATION

L'analyse in situ

Le suivi de procédé industriel constitue l'une des applications de prédilection de la LIBS. Il est généralement associé à l'analyse rapide et à distance. Les systèmes doivent être adaptés aux contraintes du procédé industriel afin de permettre l'analyse dans des milieux peu accessibles à l'homme avec parfois des ambiances chaudes, corrosives ou radioactives. Ils peuvent être associés à des dispositifs intelligents permettant de repérer la position de l'échantillon et d'ajuster la distance de focalisation.

Les applications sont essentiellement centrées sur **l'industrie de la métallurgie, de l'extraction minière, de la chimie**. Il peut s'agir de contrôler en ligne la fabrication d'alliages (en analysant directement en ligne la composition du bain de métal ou de verre fondu), de trier des matériaux (déchets d'aluminium, rebuts et scories, produits miniers), ou de suivre en ligne des procédés industriels chimiques ou pétrochimiques. **L'industrie du charbon** est aussi un moteur important du développement de systèmes LIBS d'analyse en ligne, notamment en Chine, afin de mesurer la composition ou la teneur en cendres de la matière première et de pouvoir contrôler la combustion. Enfin, citons la mise au point d'instruments LIBS pour contrôler les effluents industriels liquides.

Dans le domaine nucléaire il est possible de rencontrer des matériaux fortement radioactifs, d'autres très corrosifs ou à haute température ou même les trois simultanément. Pour ces raisons, les analyses de matériaux sont difficiles à réaliser et demandent beaucoup de temps. La LIBS présente donc un grand intérêt dans le domaine nucléaire car elle permet de faire des analyses *in situ* malgré les enceintes de confinements.

Moteur du développement de la LIBS au CEA, les applications pour le milieu nucléaire ont permis au CEA de développer plusieurs instruments pleinement opérationnels. Parmi eux, on peut citer, le développement d'une **instrumentation d'analyse d'impuretés** par LIBS in situ dans les sels fondus ou les métaux fondu. Dans ce cas, les mesures sont réalisées à l'intérieur d'une boîte à gants, la lumière transitant à travers les parois par des hublots.

Autre exemple, dans le cadre du procédé de **vitrification des déchets** nucléaire (laboratoire commun CEA AREVA), une instrumentation spécifique a été étudiée puis installée pour effectuer du contrôle de procédé.

Egalement, dans le domaine de la **fusion thermonucléaire**, un instrument et des mesures associées ont été réalisées par le CEA à l'intérieur du Tokamak JET (*Joint European Torus*, Royaume-Uni) à une distance de 15 mètres à travers un hublot. Ces essais ont permis de détecter certains éléments (carbone, hydrogène...) présents sur une tuile de protection de l'intérieur du tokamak, afin d'en diagnostiquer la contamination

L'environnement

La possibilité de faire des mesures de terrain avec des instruments compacts a très tôt motivé le développement de la LIBS pour la **surveillance de l'environnement**, qu'il s'agisse de l'air, des eaux ou des sols. Pour ces applications, ce sont en général les pollutions par les métaux lourds qui sont recherchées.

Dans l'air, l'objectif est de détecter en temps réel et en continu les particules en suspension, afin de surveiller la qualité de l'air (particules fines par exemple), ou bien les rejets d'installations industrielles telles que les fonderies de verres ou de métaux, ou encore les incinérateurs. De nouvelles applications émergent concernant le **contrôle de l'exposition aux (nano) particules** sur les lieux de travail.

Dans le domaine de l'eau, la LIBS présente un intérêt fort surtout pour faire des mesures dans des milieux complexes en évitant les traitements chimiques des échantillons qui sont nécessaires avec les techniques traditionnelles de laboratoire. Des études sont ainsi menées sur les eaux naturelles, sur les milieux chargés en particules ou encore sur les boues.

Les sols et les roches constituent également un champ d'applications important de la LIBS. Ainsi, on peut cartographier rapidement et sur place la pollution d'un site, à l'aide d'un instrument LIBS portable, fibré, voire embarqué dans un véhicule, et pouvant inclure un dispositif de préparation rapide de l'échantillon prélevé (tamisage, pastillage, séchage...). En géologie, deux problématiques principales sont abordées : l'identification de minéraux sur le terrain, et la mesure d'éléments faiblement concentrés dans les roches. Les appareils portables sont privilégiés, mais on trouve aussi des études réalisées avec des systèmes à distance jusqu'à plusieurs dizaines de mètres. L'instrument ChemCam en est un exemple emblématique.

Enfin, la LIBS est une technique bien adaptée au **tri rapide des matériaux**. Elle trouve donc de plus en plus d'applications dans le domaine du tri et du **recyclage des déchets**.

Hormis l'instrument ChemCam, opérationnel sur Mars, les études menées au CEA se font à ce jour à l'échelle du laboratoire et portent principalement pour le nucléaire sur la diffusion, la rétention et la migration des radionucléides dans les argiles, dans les sols ou dans les bétons (avec dans ce dernier cas la réalisation d'un démonstrateur opérationnel); et hors nucléaire pour **le contrôle de la pollution des eaux**, des surfaces agricoles, ou les rejets gazeux des usines.

La micro-analyse

La microsonde LIBS est destinée à réaliser des images de répartition des éléments à la surface de matériaux avec une résolution d'environ 1 à 10 μm . la concentration des éléments en chaque point de l'image peut être déterminée après étalonnage avec une détection pouvant aller, selon l'élément, jusqu'à la dizaine de ppm (1 ppm = 0.0001% ou 1 atome pour 1 million).

L'intérêt particulier de cet instrument est de pouvoir réaliser ces images avec une préparation de l'échantillon moins contraignante que pour d'autres techniques. En effet, la mesure est réalisée à pression atmosphérique – il n'y a pas besoin de mettre l'échantillon sous vide comme pour les instruments plus traditionnels – et permet la cartographie d'éléments légers tel que l'hydrogène par exemple qui nécessite habituellement des instruments lourds. L'appareil est assez simple d'utilisation et permet des mesures très rapides (quelques minutes à quelques dizaines de minutes par image). Dans ce domaine, la Direction de l'énergie nucléaire du CEA développe des méthodes et des instruments principalement pour ses besoins propres, par exemple un instrument dédié (microsonde LIBS) pour étudier les phénomènes d'hydruration des matériaux nucléaires qui peuvent les fragiliser sur le long terme. Par extrapolation cet instrumentation est intéressante pour les matériaux utilisés dans l'aéronautique ou le spatial.

La sécurité civile et militaire, la contrefaçon

De par sa réponse immédiate, et son caractère portable ou sa capacité d'analyse à distance, la technique LIBS est très bien adaptée à l'analyse de terrain pour des applications de sécurité civile ou militaire, et criminalistiques ou même de lutte contre la contrefaçon..

Les besoins pour le domaine de la **criminalistique** concernent surtout l'identification des peintures et des verres provenant de véhicules automobiles. En effet, c'est par l'analyse de tous petits fragments qu'il est possible de remonter au type de peinture ou de verre et ainsi de retrouver le modèle de véhicule mis en cause dans une affaire.

Pour les applications liées à la **sécurité civile ou militaire**, deux grands domaines sont concernés : NRBCe (Nucléaire, Radiologique, Biologique, Chimique et explosif) et non-prolifération. Le traité sur la non-prolifération des armes nucléaires, signé en 1968, vise à réduire le risque que l'arme nucléaire ne se répande à travers le monde, et son application est garantie par l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA). Compte tenu des enjeux et sachant que le camouflage est de mise, le suivi des matériaux stratégiques n'est pas chose aisée. Le CEA a par exemple développé un système Libs permettant d'identifier la provenance de minerais d'uranium par la présence d'impuretés spécifiques à chaque mine, ou de détecter la présence de métaux stratégiques même masqués sous une couche de peinture.

Dans la thématique NRBCe, le CEA a aussi développé des systèmes LIBS pouvant être appliquée à la détection d'explosifs et de toxiques chimiques et biologiques. La détection d'explosifs a été très étudiée aux États-Unis. Des essais ont été réalisés sur différents explosifs et ont montré que ni l'onde de choc, ni l'énergie thermique créée par l'impulsion laser ne sont suffisantes pour déclencher une réaction, ce qui confirme l'intérêt de la technique pour cette application de terrain.

La LIBS permet aussi d'identifier des contaminations de surface par des toxiques chimiques de guerre (tel le sarin ou le gaz moutarde). L'identification est alors basée sur la détection de combinaisons d'atomes caractéristiques des molécules toxiques :

Phosphore, Soufre, Arsenic, Fluor, Chlore. Un démonstrateur a été réalisé par la société IVEA qui a été testé en condition réelle dans un toxlab agréé.



Analyse de toxiques chimiques de guerre par LIBS © CEA.

La détection d'agents biologiques par LIBS reste actuellement très difficile car les bactéries ou spores pathogènes n'ont pas de traceur spécifique car ils sont composés d'éléments très communs dans la nature (carbone, hydrogène, oxygène...). De plus, sachant que seulement quelques bactéries initiales peuvent se multiplier et devenir une menace, les limites de détection à atteindre pour répondre au besoin sont très basses

La technologie Libs permet également de contribuer à la lutte contre la contrefaçon en permettant la réalisation d'outils très portables capable de vérifier immédiatement et sur le terrain la composition chimique d'objets potentiellement contrefaits, comme la présence ou l'absence d'Or, d'Argent ou d'éléments chimiques traceurs fournis par le fabricant. La méthodologie et la technologie sont maintenant matures sur ce sujet et un démonstrateur peut être réalisé sur demande.

Le patrimoine culturel

Nombre d'études ou d'essais montrent l'intérêt des archéologues, historiens, restaurateurs et autres personnes s'occupant de la préservation du patrimoine pour cette technique. Les œuvres culturelles ne peuvent pas toujours être déplacées en laboratoire pour analyse (par exemple : les fresques murales). Un appareil d'analyse de terrain permet de pallier ce problème, et d'avoir une réponse immédiate aux questions posées dans le cadre d'opération de restauration ou pour la pertinence d'un objet trouvé lors de fouilles archéologiques. La taille des cratères générés par l'ablation laser dans le matériau peut être minimisée (< 40 µm) de telle sorte qu'ils ne soient plus perceptibles à l'œil nu. L'analyse LIBS apparaît donc moins destructrice qu'un prélèvement classique au scalpel.

Les applications de la LIBS pour le patrimoine culturel peuvent être regroupées en trois grandes familles :

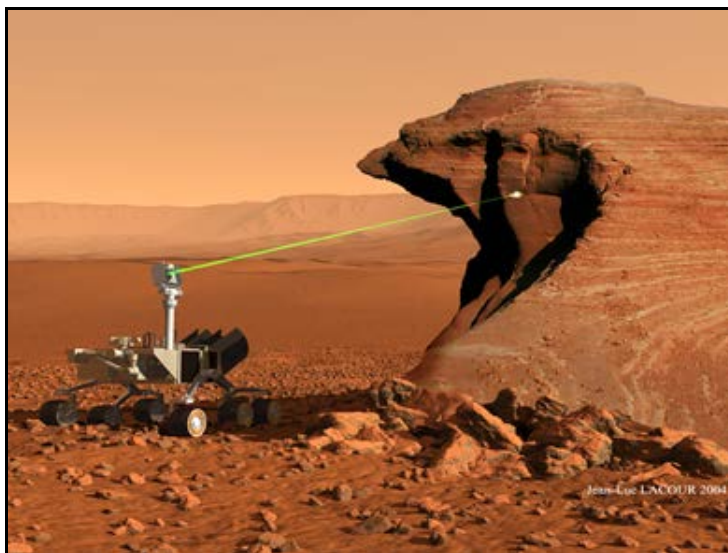
- **L'analyse des peintures**, (peintures rupestres, fresques murales, ou tableaux) qui repose essentiellement sur l'identification des pigments et des liants utilisés par les artistes, et qui permet à la fois de mieux connaître l'historique de ces œuvres mais aussi les moyens à adopter pour les restaurer. L'atout supplémentaire qu'offre la LIBS pour l'analyse des peintures est la possibilité de faire de l'analyse stratigraphique, c'est-à-dire de creuser petit à petit la peinture avec les tirs laser tout en réalisant l'analyse des pigments.
- **L'analyse des métaux**, qui a une importance particulière dans la mesure où les métaux ont été utilisés par les hommes même avant l'Âge de bronze et qu'ils reflètent le savoir-faire technologique des civilisations.
- **L'analyse des céramiques et des verres** : La technique LIBS permet alors d'obtenir une information quasi instantanée sur la composition de morceaux de poterie et peut permettre aux archéologues de classer des objets et reconstruire leur histoire, la technique utilisée et donc d'imaginer le contexte social des populations de l'époque.

La biologie

La détection par LIBS d'agents biologiques, bactéries, virus, est basée sur la présence de biomarqueurs caractéristiques de l'agent en question. Les biomarqueurs potentiels identifiés sont des éléments minéraux, comme le nitrate, le magnésium, le calcium, le fer..., ou organiques comme le carbone, l'hydrogène ou l'oxygène, caractéristiques de l'état d'oxydation. Pour faire la distinction entre ces différents agents on fait appel à des traitements statistiques qui utilisent des bases de données réalisées au préalable. Pour éviter toute perturbation du signal lié au milieu, la détection par LIBS peut être associée à des techniques de séparation, comme la centrifugation pour l'analyse d'aérosol unique ou la chromatographie pour les liquides. De plus en plus d'études portent sur l'utilisation de la LIBS pour la détection précoce d'agents pathogènes dans les hôpitaux.

Dans ce domaine, la direction de l'énergie nucléaire et la direction des sciences du vivant du CEA ont allié leurs compétences et savoirs faire pour développer un scanner rapide d'imagerie quantitative par LIBS de protéines associant leur niveau de phosphorylation sur un support d'analyse biologique de type puce à ADN.

L'exploration de Mars



Rover Curiosity © Jean-Luc Lacour/CEA

Parmi les méthodes d'analyse connues, la LIBS est la seule à posséder des caractéristiques compatibles avec le cahier des charges extrêmement ambitieux du projet de la NASA. L'objectif était d'équiper le rover Curiosity d'un outil d'analyse à distance de la composition des roches martiennes, donnant à l'équipe en charge du pilotage au quotidien de *Curiosity*, une capacité de prise de décision quant aux déplacements, selon les résultats obtenus en temps quasi réel.

La forte expérience pour les mesures en conditions sévères de la Direction de l'Energie Nucléaire du CEA Saclay, a amené l'Institut de recherche en astrophysique et planétologie (IRAP, CNRS/Université Toulouse III – Paul Sabatier) à solliciter en 2001 ses ingénieurs chercheurs pour participer à la réponse à l'appel d'offres de la NASA concernant la réalisation de l'instrument ChemCam, qui équipe le robot *Curiosity*.

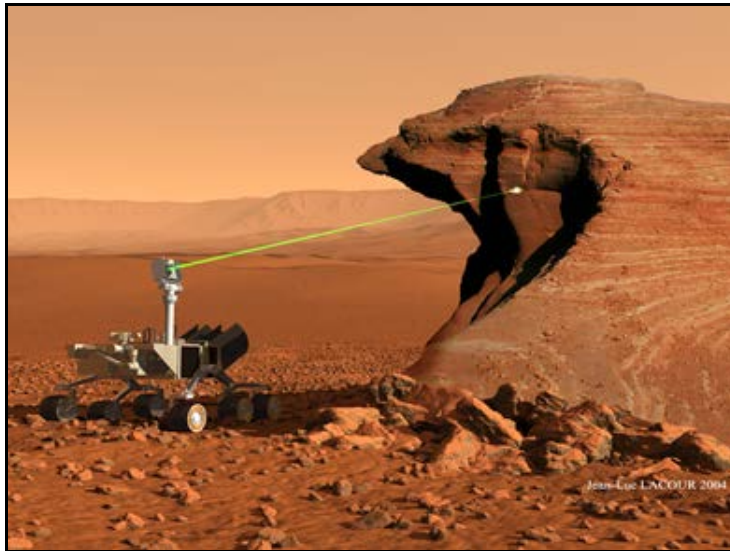
La contribution du CEA à ChemCam au sein de la participation française – coordonnée par le Centre national d'études spatiales et avec les chercheurs du CNRS et d'universités françaises – s'est plus particulièrement orientée sur la définition des caractéristiques que l'instrument devait présenter, à la fois pour sa « spatialisation » mais aussi la bonne réalisation de ses opérations sur Mars. Ces démonstrations ont nécessité : des recherches sur le dimensionnement de l'appareil, son prototypage, le développement d'outils spécifiques (chambre mimant l'atmosphère martienne, banc d'essai...) pour réaliser plusieurs campagnes de tests de son bon fonctionnement...

Actuellement, le CEA intervient surtout comme expert en soutien aux géologues et aux planétologues de la mission pour l'interprétation de signaux spectroscopiques très particuliers et pour la technique LIBS en elle-même.

CAHIER DES CHARGES POUR LA MISSION SPATIALE :

- Supporter une température comprise entre - 125°C et + 30°C, une atmosphère composée en majorité de dioxyde de carbone et une pression atmosphérique 150 fois moins élevée que sur Terre ;
- Avoir une durée de vie minimale d'un an martien, soit deux années terriennes ;
- Ne pas dépasser un volume de l'instrument équivalent à un cube de 20 cm de côté ;
- Ne pas peser plus de 5 kg (partie laser + télescope) ;
- Consommer moins de 4 Wh/jour.

ANNEXE :
DE LA LIBS À CHEMCAM



Rover Curiosity © Jean-Luc Lacour/CEA



La composition élémentaire des roches martiennes est une donnée importante pour les scientifiques étudiant la géologie de Mars et ses processus planétaires. Les rovers posés précédemment à la surface de Mars, *Sojourner* en 1997, *Spirit* et *Opportunity* en 2004, étaient équipés d'un spectromètre à rayons X (APXS) capable de faire ce type de mesures, et dont une version modernisée équipe également *Curiosity*. Cependant, cet instrument présente plusieurs inconvénients : il nécessite de venir au contact de la roche pour effectuer une mesure, ce qui implique qu'elle soit accessible, et de déplacer le rover ou le bras articulé supportant l'instrument ; la durée d'analyse est de plusieurs heures ; la profondeur de mesure est limitée et celle-ci peut donc être perturbée par la présence de poussière sur les roches. La poussière étant omniprésente sur Mars, *Spirit* et *Opportunity* intégraient des outils permettant de nettoyer la surface des roches avant analyse.

Le retour d'expérience des missions passées a donc conduit la NASA à rechercher une technologie capable de faire des mesures de composition des roches :

1. à plusieurs mètres de distance ;
2. en quelques minutes ;
3. sous la couche de poussière les recouvrant.

La LIBS est la seule technique d'analyse satisfaisant ces critères et c'est la raison pour laquelle elle a été étudiée puis mise en œuvre pour répondre à ce besoin.

ChemCam a donc pour rôle d'identifier rapidement dans l'environnement immédiat du rover (jusqu'à 7 m de distance), sans avoir besoin de le déplacer, les roches et les sols « intéressants », c'est-à-dire dont la composition est susceptible de présenter un intérêt scientifique pour les géologues. Ainsi, dans la stratégie de pilotage de *Curiosity*, ChemCam est le premier instrument d'analyse mis à contribution pour orienter les déplacements du rover et l'utilisation des autres instruments.

Le cas échéant, ces derniers peuvent prendre le relai soit en déplaçant le bras robotisé, ou bien le rover lui-même, voire en programmant un prélèvement d'échantillon et une analyse complète par les instruments embarqués dans le rover.

Les défis à affronter

Avant ChemCam, aucun système LIBS n'avait été envoyé dans l'espace. Par conséquent, sa conception et sa réalisation ont dû faire face à des défis scientifiques et techniques considérables. Sur le plan scientifique, deux aspects se sont révélés particulièrement ardues :

- La distance d'analyse de ChemCam varie entre 1,5 et 7 mètres, ce qui a des conséquences sur les propriétés physiques du plasma formé et sur l'efficacité du système de détection. En pratique, la même roche analysée à 1,5 m et à 7

m ne donne pas le même signal LIBS, et il a donc fallu mettre au point des méthodes permettant de comprendre et de corriger ce phénomène.

- L'approche classique mise en œuvre en laboratoire pour mesurer la composition des roches repose sur la mesure préalable de roches similaires. Or, bien que la composition des roches martiennes soit assez documentée, il était difficile de définir quelles roches terrestres seraient similaires, et à quel point, pour pouvoir étalonner la mesure. Il a donc été nécessaire de mettre au point des approches alternatives, basées notamment sur des roches de composition plus éloignée, qui ont été embarquées sur *Curiosity*, et sur des techniques avancées de traitement des données.

Sur le plan technique, passer d'un instrument de laboratoire à un instrument spatial capable de résister au décollage, au voyage vers Mars, à l'atterrissage, de fonctionner sans intervention humaine pendant plusieurs années, et ce sans sacrifier les performances analytiques, était également un immense défi à relever.

Par rapport à un système LIBS terrestre équivalent, la masse et le volume ont été au moins divisés par 10, la consommation électrique moyenne par 100. En outre, la résistance de l'instrument aux chocs, aux vibrations, aux radiations, et aux variations de température, a fait l'objet de développements spécifiques et de tests validés par le Jet Propulsion Laboratory en Californie.

Le bon fonctionnement actuel de l'instrument lors des opérations constitue une remarquable réussite scientifique et technologique pour ChemCam.

De l'idée à la réalisation

Dès 2001, le CEA a été contacté par l'IRAP à Toulouse avec la question suivante : « Est-il possible de faire de la LIBS sur Mars ? ». Pour les spécialistes de la LIBS, la question était inattendue, puis enthousiasmante. « Du point de vue de la technique de mesure, rien ne s'y opposait ». Il fallait juste trouver un laser suffisamment puissant, petit et léger pour le voyage. De même pour le spectromètre.

Il a fallu dans un premier temps dimensionner les spécifications du laser (énergie et durée d'impulsion, qualité du faisceau, cadence de tir...) à partir de la directive suivante : obtenir un spectre LIBS à 9 ou 10 m de distance (pour avoir une marge pour un tir sur Mars à 7 m).

Les caractéristiques établies, il s'agissait alors de trouver un fabricant de lasers qui oserait se lancer dans l'aventure. Seul Thales Laser a répondu avec suffisamment de garanties. Cependant, le cahier des charges était très difficile à satisfaire : 1 kg maximum avec l'alimentation, 30 mJ par impulsion à 10 Hz et une excellente qualité de faisceau. À cette époque un laser avec ces caractéristique avait une alimentation de la taille d'un PC de bureau et, pour le laser lui-même, celle d'un gros dictionnaire. Le projet s'est avéré suffisamment complexe pour que le CNES, qui a soutenu l'instrument dès le début, prenne en charge le développement en binôme avec Thales.



Pour valider le concept de l'instrument, un prototype a été réalisé au CEA, intégrant une enceinte sous pression réduite de CO₂ simulant l'atmosphère martienne. Les géologues du laboratoire Géoressources (CNRS/Université de Lorraine) à Nancy permirent de sélectionner des échantillons suffisamment similaires à l'environnement de Mars pour les campagnes de tests et de calibrations.

Par la suite, plusieurs chercheurs et post doctorants se sont relayés pour conduire les essais et les études visant à déterminer la capacité de l'instrument à identifier les roches, et à faire des mesures quantifiées (« Combien y a-t-il d'un élément dans ce caillou ? »). Le système validé, l'IRAP, qui coordonne le projet, a pris la main avec une réplique améliorée du premier prototype pour affiner les bases de données, les méthodes de mesure et de calcul.

En 2003, les Américains ont pris en charge la partie détection de ChemCam. La partie haute de l'instrument, laser + télescope + télémètre en haut du mât, sera ainsi réalisée en France à Toulouse, l'autre partie, les spectromètres dans le corps du rover, au LANL à Los Alamos aux États-Unis. Trois spectromètres seront développés, un pour l'ultraviolet, un pour le visible et le troisième pour le proche infrarouge.

Il restait environ un an pour répondre à l'appel d'offres de la NASA. Une dernière question a alors surgi. On tire sur une roche hétérogène avec un faisceau laser focalisé de quelques centaines de micromètres de diamètre : sur quoi avons-nous réellement tiré ? Il faut une caméra ! La RMI (*Remote Micro-Imager*) est donc ajoutée au système (héritage de la mission Rosetta, Institut d'astrophysique spatiale, CNRS/Université Paris Sud). Ce sont les Français qui s'en occuperont car elle est située sur le mât.

Décembre 2004, le résultat tombe : la LIBS est sélectionnée, ChemCam va naître, ainsi qu'une dizaine d'autres instruments. C'est un peu une surprise, car les projets spatiaux sont souvent basés sur des instruments et techniques éprouvés. Un laser du type de celui de ChemCam n'avait encore jamais volé, la LIBS n'était encore que peu utilisée sur Terre et seul quelques rares appareils étaient commercialisés. La NASA a pris un vrai risque et nous n'avions que 3-4 ans pour réaliser l'instrument, avant sa livraison à la NASA au moins un an avant le décollage de *Curiosity*, initialement prévu fin 2009. Le report du lancement en 2011 a été un soulagement pour toutes les équipes et a permis de mieux préparer les instruments.

Pendant le voyage de 9 mois du rover vers Mars, les logiciels sont peaufinés, les méthodes d'analyse ajustées, les bases de données complétées. Quelques missions d'entraînement aux opérations sont organisées pour tester le fonctionnement des équipes.

Après l'atterrissage, les instruments sont réveillés un par un. Le tour de ChemCam vient rapidement. Les divers composants sont testés, la caméra, les spectromètres puis enfin le laser. Le premier spectre est transmis dans la nuit. Il s'avère meilleur que ce qui avait été obtenu avec l'instrument resté au sol, l'énergie du laser est nominale. ChemCam répond, et marche parfaitement. À partir de ce moment les géologues et planétologues du CNRS et des universités françaises prennent la main sur l'instrument. C'est leur appareil.



Le rôle du CEA

Le Département de Physico-Chimie (DPC) du CEA ayant contribué à ChemCam est rattaché au domaine des mesures pour le nucléaire. C'est dans ce domaine que la LIBS a été développée historiquement. En effet, on comprend rapidement l'intérêt de pouvoir faire des mesures LIBS à distance en minimisant l'exposition des personnels, et de limiter les prélèvements de matière particulièrement lorsque celles-ci présente des risques radiologiques mais aussi chimiques. La mesure à distance permet aussi des analyses dans des zones difficilement accessibles.

Ces études ont permis au CEA d'acquérir très tôt une compétence reconnue internationalement sur la technique LIBS. Cette notoriété et les contacts établis avec divers partenaires au cours de projets communs a permis à l'IRAP de prendre contact avec le DPC pour lancer le projet ChemCam.

La DPC n'étant pas spécialiste de géologie, sa contribution à ChemCam s'est plus particulièrement orientée dans un premier temps à définir les caractéristiques que devrait avoir un instrument « spatialisable » capable de faire des mesures physico-chimiques des matériaux sur Mars et vers l'étude de l'interaction laser/roche (ou sol) et la formation du plasma dans les conditions environnementales martiennes (notamment la différence de pression et de composition chimique de l'atmosphère martienne). Après avoir dimensionné le laser, il fallait vérifier que les mesures seraient réalisables. Plusieurs contraintes ont dû être testées, concernant les conditions atmosphériques martiennes et la distance variable d'analyse. Ainsi un banc expérimental spécifique a été réalisé au laboratoire permettant d'acquérir les données expérimentales nécessaires à ce dimensionnement.

De nombreux échantillons de sol et roche, réels ou synthétiques ont été testés. Plusieurs géométries optiques pour focaliser le laser et collecter les signaux ont aussi été expérimentées. Les plasmas formés ont été étudiés par imagerie pour comprendre tous les phénomènes pouvant intervenir sur la mesure. Ainsi le futur outil Chemcam a pu être dimensionné dans son ensemble, ses performances analytiques prédites et un cahier des charges du concept pour sa mise en fabrication réalisé.

Fort de ces informations, les ingénieurs de l'IRAP à Toulouse ont pu créer le système optique qui équipera ChemCam, et les scientifiques ont pu orienter les types de mesures pertinentes pour les géologues de Mars.

Le rôle du CNES

Le CNES assure, pour le compte de l'ensemble des partenaires nationaux, la maîtrise d'ouvrage de la contribution française à *Curiosity*. A ce titre, il finance les contributions françaises, supervise les développements des contributions françaises, fournit des supports en personnel dans certains métiers du spatial en fonction des besoins des laboratoires (assurance qualité, protection planétaire, mécanique, thermique, expertise composants,...).



Il est aussi l'interlocuteur des PI américains, de la NASA et du JPL pour des aspects managements et techniques, et finance l'accompagnement scientifique de chercheurs français qui ne fournissent pas de matériels, mais qui peuvent être associés aux équipes instrumentales où retenus suite à des appels d'offres NASA pour participer à des travaux scientifiques sur les données de la mission.

La participation aux opérations et le futur

Actuellement le CEA intervient surtout comme expert sur les signaux spectroscopiques et la technique LIBS elle-même.

La souplesse de la technique LIBS permet d'envisager des instruments du type ChemCam pour d'autres explorations planétaires. L'utilisation sur Vénus a déjà été évoquée, bien que les conditions locales ne soient pas vraiment favorables. La pression très élevée ne permet pas un développement du plasma pour obtenir des mesures facilement exploitables et cela sans parler des conditions de vie des instruments. En revanche sur des planètes ou planétoïdes plus accueillants, ce type d'instrumentations est parfaitement envisageable.

Il ne faut pas oublier également que la Terre reste l'endroit principal pour lequel le développement de tels outils continue de présenter un intérêt.