

12 BREVET D'INVENTION B1

54 Système de mesure d'une longueur d'onde centrale d'une raie spectrale avec une haute précision et méthode associée.

22 Date de dépôt : 21.09.22.

30 Priorité :

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives Etablissement public — FR.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.03.24 Bulletin 24/12.

45 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 13.12.24 Bulletin 24/50.

72 Inventeur(s) : SIRVEN Jean-Baptiste, TOUCHET Kévin et CHARTIER Frédéric.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

73 Titulaire(s) : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives Etablissement public.

74 Mandataire(s) : ATOUT PI LAPLACE.



Description

Titre de l'invention : Système de mesure d'une longueur d'onde centrale d'une raie spectrale avec une haute précision et méthode associée.

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne le domaine de la spectroscopie, et plus particulièrement la détermination de la longueur d'onde centrale d'une raie spectrale avec une très haute précision.

ETAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Pour certaines applications en spectroscopie, par exemple en spectroscopie atomique ou moléculaire, ou pour déterminer l'abondance isotopique d'un élément dans un échantillon par une méthode optique (dite LIBRIS pour Laser Induced Breakdown self-Reversal Isotopic Spectrometry, voir plus loin) une grande précision sur la détermination de la valeur de la longueur d'onde centrale d'une raie spectrale est requise. La raie spectrale à caractériser est produite par une source lumineuse et peut être une raie d'absorption ou d'émission, atomique ou moléculaire. On recherche typiquement une incertitude inférieure à 5 pm, voire inférieure à 1 pm, sur la valeur de la longueur d'onde centrale.

[0003] Ce problème ne s'est pas posé à ce jour dans le domaine de la spectroscopie des plasmas d'ablation laser (techniques LIBS pour « Laser Induced Breakdown Spectroscopy » ou spectrométrie d'émission optique de plasma induit par laser, LAMIS pour Laser Ablation Molecular Isotopic Spectrometry, etc.), car la largeur des raies observées est typiquement de quelques dizaines de pm. La longueur d'onde des raies est donc usuellement mesurée avec une incertitude d'une dizaine de pm à quelques dizaines de pm selon la dispersion linéaire du spectromètre utilisé. Cette incertitude n'a pas d'incidence sur ces techniques car l'analyse est faite à partir de l'intensité des raies généralement intégrée sur une largeur du même ordre, d'une dizaine à quelques dizaines de pm.

[0004] Classiquement, on étalonne en longueur d'onde le système de détection au moyen d'une source de référence émettant des raies connues, typiquement une lampe à vapeur de mercure ou une lampe à cathode creuse. La position de la raie à analyser et la position de la raie de référence sont repérées en pixels sur le détecteur, et la raie à analyser est déterminée à partir de sa position relative par rapport à celle de la raie de référence. Le détecteur comprend au moins N pixels P_i alignés selon une ligne, avec i variant de 1 à N. Lorsqu'il est 2D une intégration sur tous les pixels d'une même colonne est effectuée. Par exemple le détecteur est matriciel de technologie CCD, avec

2048x512 pixels.

- [0005] Soit λ_{ref} la longueur d'onde centrale de la raie de référence et λ_0 la longueur d'onde à déterminer, P_{ref} la position de λ_{ref} repérée en pixels du détecteur et P_0 la position de λ_0 sur ce même détecteur. La longueur d'onde λ_{ref} est bien entendu choisie pour qu'elle apparaisse sur le détecteur simultanément à λ_0 pour une même configuration du spectromètre. On a :
- [0006]
$$\lambda_0 = \lambda_{ref} + (P_0 - P_{ref}).DL \quad (1)$$
- [0007] avec DL dispersion linéaire du système de détection, typiquement en pm/pixel.
- [0008] Pour différentes raisons (fluctuations thermiques, vibrations), les spectromètres et les détecteurs dérivent très légèrement même dans l'environnement contrôlé d'un laboratoire de recherche, ce qui conduit à une dérive en longueur d'onde. Cette dérive est bien sûr encore plus prononcée en situation d'analyse hors du laboratoire (de terrain, en ligne, par un système portable, etc.). A titre d'exemple, dans le cas d'un spectromètre à réseau de 1 m de focale avec un réseau à 2400 traits/mm une variation de seulement 10^{-3} degré de l'angle du réseau provoque un décalage en longueur d'onde de 10 pm, ce qui est rédhibitoire pour l'analyse LIBRIS par exemple du lithium, pour laquelle on vise une incertitude inférieure à 1 pm pour obtenir une incertitude acceptable sur l'abondance isotopique en ^6Li .
- [0009] La détection de la raie de référence et celle de la raie à analyser s'effectuent séquentiellement dans le temps. Dans le cas le plus courant, le signal issu de l'échantillon est acheminé vers le système de détection par une fibre optique. Pour effectuer les deux mesures il convient alors de positionner la fibre optique reliée au spectromètre d'abord pour collecter le flux lumineux issu de la source de référence puis celui issu de l'émission à caractériser ou inversement, ce qui prend un certain temps. Typiquement, ces deux mesures sont séparées par une durée qui est de l'ordre de la minute, ce qui est suffisant pour qu'une telle dérive se produise.
- [0010] Il est donc impossible de réaliser des mesures LIBRIS précises sans corriger la dérive en longueur d'onde du système de détection. Le problème se pose de la même manière en spectroscopie atomique ou l'on cherche à mesurer λ_0 avec précision en s'étalonnant sur une source de référence.
- [0011] L'invention présentant un intérêt particulier pour la méthode LIBRIS, son principe est rappelé ci-dessous ainsi que le principe des méthodes LIBS et LAMIS.
- [0012] Le principe de la technologie LIBS, illustré [Fig.1], est de focaliser une impulsion laser à la surface d'un échantillon de matériau (ou du matériau) pour générer un plasma transitoire dont on analyse l'émission lumineuse au moyen d'un spectromètre. En collectant l'émission lumineuse du plasma et en analysant le spectre par spectrométrie, il est possible d'identifier les éléments présents dans le plasma, et donc de déterminer

la composition du matériau, à partir des bases de données de raies d'émission. En LIBS on intègre l'intensité sur toute la largeur de la raie.

- [0013] La technologie LAMIS, par exemple décrite dans la publication de R. Russo et al., Spectrochim. Acta B 66 (2011) 99 est une alternative dérivée de la LIBS qui permet de faire une analyse isotopique à partir des raies des molécules formées par réaction entre la matière ablatée et un constituant du milieu ambiant, ou par réaction entre deux atomes de la matière ablatée.
- [0014] Un générateur laser L0 génère un faisceau laser FL0 qui est focalisé sur l'échantillon 1 grâce à un premier système optique 2. Cela génère un plasma PI0. Le plasma émet une émission lumineuse 3 qui est collectée par un système optique OS0. L'émission lumineuse focalisée est envoyée à un spectromètre Spec0 par l'intermédiaire d'une fibre optique FO. Le spectromètre Spec0 comprend (ou est associé à) un détecteur Det0 synchronisé avec le générateur de laser L0. Le spectromètre Spec0 permet d'enregistrer des spectres de raies. Enfin, des moyens de traitement UT0 permettent de traiter les spectres enregistrés.
- [0015] La LIBS permet de générer un spectre 20, qui se présente sous la forme d'un ensemble de raies spectrales qui correspondent aux raies d'émission des éléments composant le matériau, et permettent – à l'aide des données disponibles de corrélation entre les raies d'émission et les éléments – de déterminer la composition élémentaire de l'échantillon de matériau. La longueur d'onde λ d'une raie renseigne sur un élément présent dans le matériau et l'intensité I est reliée à la concentration de cet élément.
- [0016] La spectrométrie d'émission LIBS s'applique également à l'analyse isotopique car les raies atomiques de différents isotopes d'un même élément sont à des longueurs d'onde légèrement différentes. Ce décalage spectral, dénommé décalage isotopique, est dû à des effets de masse (majoritaires pour les éléments légers) et de modification de la distribution de charges à l'intérieur du noyau (majoritaires pour les éléments lourds). Si on veut faire cette analyse isotopique par LIBS il faut impérativement séparer les raies des 2 isotopes. Cependant, ce décalage spectral est généralement de l'ordre d'une fraction de nm voire de quelques pm, comme le montre le tableau I ci-dessous :

Isotopes	Raie d'émission	Décalage isotopique
7Li 6Li	670.775 nm	+ 15.8 pm
10B 11B	208.891 nm	- 2.5 pm
238U 235U	424.437 nm	+ 25 pm
239Pu 240Pu	594.522 nm	+ 13 pm

[0017] Tableau I

[0018] Un tel décalage est difficilement observable dans un plasma généré par ablation laser

dans des conditions usuelles, car le confinement du plasma par l'air ambiant à pression atmosphérique entraîne une densité élevée, et donc un élargissement des raies d'émission dû à l'effet Stark. Cet élargissement atteint couramment plusieurs dizaines voire centaines de pm et masque par conséquent le décalage isotopique, même si le spectromètre utilisé a une résolution spectrale suffisante pour résoudre ce décalage. La limitation est ici d'ordre physique et non pas instrumental.

[0019] Une première solution consiste à faire l'analyse à pression réduite, voire sous vide. En limitant ainsi le confinement du plasma par le milieu ambiant, on diminue sa densité et l'on peut retrouver une sélectivité spectrale suffisante pour certains isotopes. On visualise une double raie, et la détermination du rapport isotopique s'effectue à partir du ratio d'intensité entre les deux raies associées aux deux isotopes. Cette approche n'est pas applicable à tous les isotopes et nécessite un spectromètre de haut pouvoir de résolution, donc volumineux. Une seconde solution consiste à envoyer un second faisceau laser à travers le plasma, afin de mesurer un signal d'absorption résonante ou de fluorescence, ce qui est contraignant et complexifie le système de mesure.

[0020] Dans l'état de l'art de l'analyse isotopique à pression atmosphérique, on peut également utiliser aussi la technique LAMIS, mais cela suppose de remplir plusieurs conditions : 1. Il faut que des molécules se forment dans le plasma ; 2. Il faut qu'elles soient suffisamment stables dans les conditions de température/densité du plasma ; 3. Il faut qu'elles aient des raies détectables c'est-à-dire de durée de vie suffisante, suffisamment intense, et dans la bande spectrale du système de détection. Dans le cas du lithium par exemple on ne détecte pas de signal LAMIS probablement car la 2^{ème} condition n'est pas remplie.

[0021] La technique LIBRIS est une technique optique permettant de déterminer l'abondance isotopique d'un élément dans un échantillon (solide, liquide ou gazeux) à partir du spectre d'émission d'un plasma d'ablation laser. Cette technique est par exemple décrite dans la publication de K. Touchet et al., Spectrochim. Acta B 168 (2020) 105868 et dans le document US 2019/0041336. Elle est une variante de la technologie LIBS et utilise le même système optique. La technologie LIBRIS permet de s'affranchir des différents inconvénients de la méthode LIBS en permettant une mesure d'un rapport isotopique à pression atmosphérique et sans second laser.

[0022] On rappelle que les transitions électroniques des atomes vers des niveaux énergétiques supérieurs nécessitent un apport d'énergie. Cette énergie peut être sous forme de photons, dans ce cas il y a absorption des photons par l'atome. Un cas particulier est celui du plasma d'ablation laser. Pour simplifier, on peut considérer que le plasma est constitué de deux parties distinctes, le cœur et la périphérie. Des photons émis par le cœur du plasma, plus chaud, peuvent être absorbés par la périphérie, plus froide. Ce

phénomène empêche donc un certain nombre de photons émis de sortir du plasma : c'est le phénomène d'auto-absorption.

- [0023] Pour un observateur extérieur au plasma, et pour un appareil de mesure, le profil des raies résulte de l'émission et de l'auto-absorption à la même longueur d'onde correspondant aux transitions électroniques entre deux niveaux de tous les atomes considérés placés sur sa ligne de visée. En conséquence, l'intensité mesurée n'est pas seulement la somme de toutes les émissions du plasma, car il faut tenir compte de cette auto-absorption.
- [0024] Le phénomène d'auto-absorption, bien connu en spectroscopie des plasmas pour l'analyse élémentaire, est plutôt considéré comme un phénomène indésirable car il conduit à une distorsion du profil de la raie, et donc à une non linéarité du signal par rapport à la concentration de l'élément d'intérêt. La LIBRIS exploite cet effet d'auto-absorption pour en déduire des informations sur les isotopes d'un élément donné dans un matériau.
- [0025] Les figures 2 et 3 illustrent une raie RS0 d'un élément d'intérêt, sélectionnée parmi un spectre 20, obtenue dans deux cas de figures, en fonction de la concentration de l'élément dans le matériau.
- [0026] La [Fig.2] illustre le cas où la concentration de l'élément dans le plasma est moindre, le phénomène d'auto-absorption est peu marqué voire absent. On obtient un profil de raie spectralement large, non creusé en son centre. Les courbes en pointillés ISO₁ et ISO₂ représentent l'émission des 2 isotopes. Chaque raie a une largeur importante devant l'écart entre les 2 raies, principalement en raison de l'effet Stark dans le plasma, et c'est pourquoi on ne les distingue pas individuellement : on détecte la raie en trait plein RS0 qui correspond à la somme des 2. Le principe de la LIBRIS est que la longueur d'onde centrale de la raie en trait plein varie avec l'abondance isotopique, c'est-à-dire avec le rapport des amplitudes des 2 raies en pointillés. On mesure dans ce cas la valeur de la longueur d'onde centrale λ_0 correspondant au pic d'émission c'est-à-dire au point maximum ou sommet 20 de la courbe observée qui présente un profil en cloche. Elle est corrélée au rapport entre deux isotopes Iso₁ et Iso₂ de l'élément considéré, et elle est décalée en fonction dudit rapport isotopique.
- [0027] La [Fig.3] illustre le cas où l'élément est en forte concentration dans le plasma, le phénomène d'auto-absorption est alors marqué. On observe un profil de raie creusé en son centre (profil en double cloche), dénommée raie renversée, résultant de la superposition d'un profil d'émission spectralement large, avec un profil d'absorption spectralement plus étroit. On mesure dans ce cas la valeur de la longueur d'onde centrale λ_0 correspondant au creux d'absorption. La longueur d'onde centrale λ_0 est dans ce cas mesurée sur la partie du profil correspondant à l'absorption c'est-à-dire au point minimum 30 du creux observé. Elle est corrélée au rapport entre deux isotopes Iso₁ et

Iso₂ de l'élément considéré, et elle est décalée en fonction dudit rapport isotopique. C'est cette mesure de longueur d'onde du creux qui définit la technologie LIBRIS.

[0028] Ainsi, dans la technologie LIBRIS la mesure du rapport isotopique s'effectue à partir de la mesure très précise de la longueur d'onde λ_0 , maximum de raie en cloche ou minimum de la raie, dite inversée, en double cloche. Cette longueur d'onde λ_0 se décale linéairement avec l'abondance isotopique, entre λ_R^1 et λ_R^2 , les indices 1 et 2 faisant référence à deux isotopes de l'élément. λ_R^1 et λ_R^2 sont des données physiques disponibles dans des base de données spectroscopiques et/ou dans des publications scientifiques. L'incertitude analytique sur l'abondance isotopique est donc directement liée à l'incertitude sur la détermination de la longueur d'onde λ_0 .

[0029] Dans la technologie LIBRIS, la mesure de λ_0 donne directement le rapport isotopique. La [Fig.4] illustre cette évolution de λ_0 mesurée en fonction de la proportion de l'isotope ⁶Li du Lithium, qui ne possède que deux isotopes ⁶Li et ⁷Li. Cette courbe a été réalisée sur une raie renversée. Le décalage isotopique est donné par $\lambda_R^1 - \lambda_R^2$ et correspond à l'étendue de mesure de la technique pour une raie donnée. Dans le cas du lithium et pour la raie à 670.778 nm utilisée en LIBRIS, ce décalage est de 15.8 +/- 0.3 pm et correspond donc à la variation totale de l'abondance isotopique (« isotopic abundance» en anglais) en ⁶Li de 0% à 100%, le complémentaire étant l'abondance en ⁷Li. Ainsi, une incertitude de 1 pm sur la détermination de la longueur d'onde λ_R conduit à une incertitude sur l'abondance isotopique de $1/15.8 = 6.3\%$. La précision de mesure du rapport isotopique est donc directement corrélée à la précision de la mesure sur λ_0 .

[0030] Un but de la présente invention est de remédier aux inconvénients précités en proposant une méthode et un système de détermination de la longueur d'onde centrale d'une raie d'absorption ou d'émission, atomique ou moléculaire, produite par une source lumineuse, avec une précision sub-picométrique.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0031] La présente invention a pour objet un système de mesure d'une longueur d'onde centrale d'intérêt d'une raie spectrale d'intérêt mesurée par un spectromètre, la raie spectrale d'intérêt correspondant à une émission ou une absorption d'un échantillon à caractériser, la raie spectrale d'intérêt présentant soit un profil en cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au sommet dudit profil en cloche, soit un profil en double cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au creux entre les deux cloches, le système comprenant:

- un système de détection comprenant un spectromètre associé à un détecteur comprenant une pluralité de pixels alignés selon une direction X, la raie spectrale d'intérêt étant détectée sur des pixels du détecteur,
- une fibre optique en Y, présentant une première et une deuxième entrée et une

sortie, la fibre optique étant configurée de sorte que :

- la première entrée collecte un signal lumineux issu de l'échantillon, dit signal échantillon,
- la deuxième entrée collecte un signal lumineux issu d'une source de référence, dit signal référence, la source de référence présentant une raie spectrale de référence présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue, la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur,
- la sortie est couplée à une entrée du spectromètre,
- le système de mesure étant configuré pour que le détecteur détecte ledit signal échantillon et ledit signal référence simultanément ou séquentiellement dans le temps, de manière à générer un profil mesuré d'intérêt et un profil mesuré référence,
- le système de mesure comprenant en outre une unité de traitement configurée pour :
 - traiter lesdits profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt et une position de référence, mesurées en pixels du détecteur, respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence,
 - déterminer une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence, de ladite valeur connue de la longueur d'onde de référence et d'une dispersion linéaire du système de détection.

[0032] Selon une première variante, le système de mesure est configuré pour que le détecteur détecte ledit signal échantillon et ledit signal référence simultanément, la source de référence présentant une longueur d'onde de référence située en dehors de la raie spectrale d'intérêt.

[0033] Selon une deuxième variante, système de mesure est configuré pour que le détecteur détecte séquentiellement dans le temps ledit signal échantillon pendant une durée signal et ledit signal référence pendant une durée référence, la durée signal et la durée référence étant séparées par une durée dite intermédiaire.

[0034] Selon un mode de réalisation, le système de mesure selon l'invention est adapté pour la mesure d'une abondance isotopique d'un élément présent dans l'échantillon comprenne en outre :

- un laser impulsionnel configuré pour illuminer l'échantillon de manière à générer un plasma apte à émettre ledit signal lumineux issu de l'échantillon,
- un système optique configuré pour injecter une partie dudit signal lumineux issu de l'échantillon dans la première entrée de la fibre optique,

- l'unité de traitement étant configurée pour synchroniser le détecteur avec le laser, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant à une raie résultant des contributions de deux isotopes dudit élément, ladite valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt permettant de déterminer ladite abondance.

[0035] Selon un autre aspect l'invention, concerne selon une première variante une méthode de détermination d'une longueur d'onde centrale d'intérêt d'une raie spectrale d'intérêt mesurée par un spectromètre, la raie spectrale d'intérêt correspondant à une émission ou une absorption d'un échantillon à caractériser, la raie spectrale d'intérêt présentant soit un profil en cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au sommet dudit profil en cloche, soit un profil en double cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au creux entre les deux cloches, le spectromètre étant associé à un détecteur comprenant une pluralité de pixels alignés selon une direction X, la raie spectrale d'intérêt étant détectée sur des pixels du détecteur, la méthode comprenant les étapes consistant à :

- disposer d'une fibre optique en Y, présentant une première et une deuxième entrée et une sortie,
- disposer d'une source de référence présentant une raie spectrale de référence présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue, la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur,
- positionner la fibre optique de sorte que la première entrée collecte un signal lumineux issu de l'échantillon, la deuxième entrée collecte un signal lumineux issu de la source de référence, la sortie soit couplée à une entrée du spectromètre,
- détecter simultanément dans le temps ledit signal échantillon et ledit signal référence, de manière à générer un profil mesuré d'intérêt et un profil mesuré référence,
- traiter lesdits profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt et une position de référence, respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence,
- déterminer une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence, de ladite valeur connue de la longueur d'onde de référence et d'une dispersion linéaire du spectromètre et du détecteur associé.

[0036] Selon une deuxième variante, la méthode de détermination d'une longueur d'onde centrale d'intérêt d'une raie spectrale d'intérêt mesurée par un spectromètre comprend les étapes consistant à :

- disposer d'une fibre optique en Y, présentant une première et une deuxième

- entrée et une sortie,
- disposer d'une source de référence présentant une raie spectrale de référence présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue, la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur,
 - positionner la fibre optique de sorte que la première entrée collecte un signal lumineux issu de l'échantillon, la deuxième entrée collecte un signal lumineux issu de la source de référence, la sortie soit couplée à une entrée du spectromètre,
 - détecter séquentiellement dans le temps ledit signal échantillon pendant une durée signal et ledit signal référence pendant une durée référence, de manière à générer un profil mesuré d'intérêt et un profil mesuré référence, la durée signal et la durée référence étant séparées par une durée dite intermédiaire,
 - traiter lesdits profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt et une position de référence, respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence,
 - déterminer une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence, de ladite valeur connue de la longueur d'onde de référence et d'une dispersion linéaire du spectromètre et du détecteur associé.
- [0037] Selon un mode de réalisation, la durée intermédiaire est inférieure à 5s.
- [0038] Selon un mode de réalisation :
- dans l'étape de détection séquentielle on effectue une détection additionnelle du signal référence dit additionnel de sorte que la détection du signal échantillon à un instant t_0 soit temporellement encadrée par la détection des signaux de référence, et génère un profil mesuré référence additionnel,
 - dans l'étape de traitement des profils mesurés on détermine en outre une position de référence additionnelle, et on détermine une position de référence dite intermédiaire à l'instant t_0 par interpolation, à partir des positions de référence et de référence additionnel, et à partir d'une loi de variation de la position de référence en fonction du temps prédéterminée,
 - l'étape de détermination de la longueur d'onde centrale d'intérêt s'effectuant alors à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence intermédiaire.
- [0039] Selon un mode de réalisation, l'étape de traitement comprend la sous étape consistant à ajuster des valeurs des profils mesurés d'intérêt et de référence avec des fonctions mathématiques connues de manière à déterminer par interpolation lesdites positions d'intérêt et de référence avec une précision inférieure au pixel.

- [0040] Selon un mode de réalisation, le signal lumineux issu de l'échantillon est impulsionnel.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le signal lumineux issu de l'échantillon provient d'une émission d'un plasma émis par l'échantillon illuminé par un laser impulsionnel.
- [0042] Selon un mode de réalisation, la méthode selon l'invention est adaptée pour déterminer une abondance isotopique d'un élément présent dans ledit échantillon, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant à une raie résultant des contributions de deux isotopes dudit élément, ladite valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt permettant de déterminer ladite abondance.
- [0043] La description suivante présente plusieurs exemples de réalisation du dispositif de l'invention : ces exemples sont non limitatifs de la portée de l'invention. Ces exemples de réalisation présentent à la fois les caractéristiques essentielles de l'invention ainsi que des caractéristiques additionnelles liées aux modes de réalisation considérés.
- [0044] L'invention sera mieux comprise et d'autres caractéristiques, buts et avantages de celle-ci apparaîtront au cours de la description détaillée qui va suivre et en regard des dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs et sur lesquels :
- [0045] La [Fig.1] déjà citée illustre le principe de mesure par les technologies LIBS, LAMIS et LIBRIS.
- [0046] La [Fig.2] déjà citée illustre une raie spectrale mesurée dans un cas où l'élément est en faible concentration dans le plasma, le phénomène d'auto-absorption est alors peu marqué voire négligeable.
- [0047] La [Fig.3] déjà citée illustre une raie spectrale mesurée dans un cas où l'élément est en forte concentration dans le plasma, le phénomène d'auto-absorption est alors marqué.
- [0048] La [Fig.4] déjà citée illustre l'évolution de la longueur d'onde centrale λ_0 mesurée en fonction de l'abondance isotopique en l'isotope ^6Li du Lithium dans l'échantillon.
- [0049] La [Fig.5] illustre un système de mesure d'une longueur d'onde centrale d'intérêt selon l'invention.
- [0050] La [Fig.6] illustre le profil mesuré d'intérêt et le profil mesuré de référence.
- [0051] La [Fig.7] illustre un système selon l'invention dans le cadre de la LIBRIS, c'est-à-dire qu'il est adapté pour la mesure d'un rapport isotopique d'un élément présent dans l'échantillon.
- [0052] La [Fig.8] illustre la méthode de détermination d'une longueur d'onde centrale d'intérêt selon l'invention.
- [0053] La [Fig.9] illustre les profils théoriques de référence et d'intérêt qui s'ajustent au mieux avec des points expérimentaux respectivement des profils mesurés de référence et d'intérêt.
- [0054] La [Fig.10] illustre les données obtenues en répétant la mesure 18 fois (mesures n°i

numérotées de 1 à 18) : pour chaque mesure i on détermine d'une part une valeur brute (croix), et d'autre part une valeur corrigée (points) déterminée selon la méthode selon l'invention.

[0055] La [Fig.11] montre la moyenne et l'écart-type de ces 18 mesures dans les deux cas, brut et corrigé.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

[0056] L'invention concerne un système 10 de mesure d'une longueur d'onde centrale d'intérêt λ_c d'une raie spectrale d'intérêt RSe mesurée par un spectromètre illustré [Fig.5]. L'invention concerne également une méthode 100 de mesure de la longueur d'onde centrale.

[0057] L'invention peut s'appliquer à la LIBS ou à une autre technique spectroscopique, quelle que soit la pression, dès lors que l'on a besoin de mesurer une longueur d'onde précisément. En LIBS/LAMIS c'est le cas pour des applications physiques dans lesquelles on a un intérêt à déterminer précisément la longueur d'onde, par exemple lorsqu'il s'agit de mesurer le décalage spectral d'une raie dû à l'effet Stark ou à l'effet Doppler. L'invention s'applique également à la LIBRIS pour laquelle elle est particulièrement adaptée.

[0058] La raie spectrale d'intérêt correspond à une émission ou une absorption d'un échantillon Ech à caractériser et présente soit un profil en cloche, λ_c correspondant alors à la longueur d'onde du sommet du profil en cloche, soit un profil en double cloche, λ_c correspondant alors à la longueur d'onde du creux entre les deux cloches.

[0059] Le système 10 selon l'invention comprend un système de détection comprenant un spectromètre Spectro étant associé à (ou comprenant) un détecteur Det, ce détecteur comprenant une pluralité de pixels P_i alignés selon une direction X. La raie spectrale d'intérêt RSe est détectée sur des pixels du détecteur.

[0060] Le système 10 comprend également une fibre optique FOY en Y, présentant une première entrée E1 et une deuxième entrée E2 et une sortie S.

[0061] La fibre optique FOY est positionnée et le système 10 est configuré de sorte que la première entrée E1 de la fibre collecte le signal lumineux SLech issu de l'échantillon, dit signal échantillon et la deuxième entrée E2 de la fibre collecte le signal lumineux SLref issu d'une source de référence, dit signal référence. La source de référence Sref présentant une raie spectrale de référence RSref présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue λ_{ref} , la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur. Les raies RSe et RSref sont ainsi détectées sur le détecteur pour un même réglage (même configuration) du spectromètre. La source de référence est choisie en fonction des caractéristiques spectrales de l'échantillon à analyser.

- [0062] De plus, la sortie S de la fibre est couplée à une entrée du spectromètre.
- [0063] Grâce à la fibre en Y le spectromètre et le détecteur disposent potentiellement de manière simultanée des deux signaux S_{Lech} et S_{Lref} .
- [0064] Le système 10 selon l'invention est configuré pour que le détecteur Det détecte simultanément (première variante) ou séquentiellement (deuxième variante) dans le temps le signal échantillon S_{Lech} et le signal référence S_{Lref} .
- [0065] Cette détection génère un profil mesuré d'intérêt P_{Sech} et un profil mesuré référence P_{Sref} tel qu'illustré [Fig.6]. L'abscisse des profils est l'indice i des pixels P_i du détecteur et l'ordonnée est une intensité I_i détectée pour chaque pixel.
- [0066] Le système comprend enfin une unité de traitement UT configurée pour traiter les profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt P_{ech} de la longueur d'onde centrale d'intérêt λ_c et une position de référence P_{ref} de la longueur d'onde de référence λ_{ref} , mesurées en pixels du détecteur.
- [0067] A partir de la différence des positions $P_{ech}-P_{ref}$, de la valeur de λ_{ref} connue avec précision et de DL, dispersion linéaire du système de détection [spectromètre + détecteur], on détermine la valeur de λ_0 , typiquement avec la formule (1). Il convient bien entendu de prendre la valeur de DL correspondant à la région spectrale dans laquelle sont situées λ_{ref} et λ_0 .
- [0068] Du fait de l'instantanéité ou la quasi instantanéité de détection des deux spectres P_{Sech} et P_{Sref} , la dérive en longueur d'onde précitée est ainsi rendue également négligeable et une très bonne précision sub-picométrique sur la valeur de λ_0 est obtenue.
- [0069] Selon la première variante, l'acquisition des deux profils mesurés (spectre d'intérêt et spectre de référence) s'effectue simultanément. Pour cela il convient que la source de référence présente une longueur d'onde de référence située en dehors de la raie spectrale d'intérêt. Si tel n'est pas le cas le signal de référence peut perturber le signal échantillon.
- [0070] Dans le cas particulier de la LIBRIS, le signal plasma est intense et de courte durée. Préférentiellement, il convient que la source de référence soit suffisamment intense pour que les paramètres d'acquisition optimisés du détecteur pour la détection de chaque spectre soient identiques.
- [0071] Selon la deuxième variante, l'acquisition des deux profils s'effectue séquentiellement dans le temps. Le détecteur Det détecte ledit signal échantillon pendant une durée signal D_s et ledit signal référence pendant une durée référence D_{ref} . La durée signal et la durée référence sont séparées par une durée dite intermédiaire D_{int} que l'on cherche à minimiser.
- [0072] On dénomme ST la séquence temporelle définie par [signal S_{Lech} pendant D_s / D_{int} / signal S_{Lref} pendant D_{ref}] illustrée [Fig.5]. Bien entendu on peut également inverser les signaux S_{Lech} et S_{Lref} dans la séquence.

- [0073] Les durées d'exposition D_s et D_{ref} sont ajustées en fonction respectivement de S_{Lech} et S_{lref} de manière à ce que le rapport signal sur bruit soit suffisant pour une bonne détection de chaque signal.
- [0074] Dans cette deuxième variante la longueur d'onde de référence peut être identique à la longueur d'onde centrale d'intérêt, ce qui est par exemple le cas d'une lampe à cathode creuse au lithium pour l'analyse LIBRIS du lithium.
- [0075] Les signaux S_{lref} et S_{Lech} ont généralement des profils d'intensité en fonction du temps très différents. S_{lref} , typiquement une lampe à cathode creuse, émet peu de photons de manière continue. Selon un mode de réalisation préféré S_{Lech} est un signal impulsif, intense et de faible durée (grande quantité de photons pendant un temps très court, par exemple le signal plasma).
- [0076] Du fait de cette différence de profil d'intensité, en pratique une unique acquisition pour la détection simultanée par Det des deux profils spectraux n'est pas possible, car la détection de chaque type de profil nécessite une configuration différente de détection. Ainsi pour le cas typique dans lequel la source de référence émet faiblement mais en continu, tandis que le plasma émet intensément pendant un temps court, les paramètres d'acquisition optimisés pour la détection de chacun des spectres ne peuvent pas être identiques, et une détection séquentielle s'impose.
- [0077] Préférentiellement $D_s < D_{ref}$.
- [0078] Ainsi, on configure le système selon l'invention pour que le détecteur réalise successivement la détection des deux spectres avec des paramètres d'acquisition différents.
- [0079] Ces paramètres sont (liste non exhaustive): délai de la mesure par rapport au tir laser (pour le signal échantillon uniquement), largeur de la porte temporelle d'acquisition, nombre et cadence d'accumulations, gain du détecteur, moyennage des signaux.
- [0080] Ces paramètres sont par exemple les suivants :

	Echantillon	Référence
Délai de la mesure par rapport au tir laser	1 μ s	Non applicable
Largeur de la porte temporelle d'acquisition	500 ns	200 ms
Nombre et cadence d'accumulations	20 à 20 Hz	10 à 3 Hz
Gain du détecteur	3000	3000
Signal moyenné sur...	10 acquisitions	1 acquisition

- [0081] Tableau II
- [0082] Préférentiellement, le détecteur est de type CCD intensifiée.
- [0083] L'écart entre les deux mesures, correspondant à D_{int} , peut être rendu négligeable par rapport au risque de dérive en longueur d'onde du système de détection, préférentiellement $D_{int} < 5s$, voire $D_{int} < 1s$.

- [0084] Selon un mode de réalisation illustré [Fig.7], le système 10 selon l'invention est associé à la mise en œuvre de la technologie LIBRIS, c'est-à-dire qu'il est adapté pour la mesure d'un rapport isotopique d'un élément présent dans l'échantillon Ech. Le signal lumineux SLech provient d'une émission d'un plasma Pl émis par l'échantillon Ech, illuminé par un laser impulsif L. Le système 10 selon l'invention comprend alors, outre le laser L, une optique 2 qui focalise le faisceau laser sur l'échantillon et un système optique SO configuré pour injecter une partie du signal lumineux issu de l'échantillon dans la première entrée E1 de la fibre optique.
- [0085] L'unité de traitement UT est en outre configurée pour synchroniser le détecteur Det avec le laser L. La longueur d'onde centrale d'intérêt correspond à une raie résultant des contributions de deux isotopes de l'élément, et la valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt permet de déterminer l'abondance isotopique comme expliqué ci-dessus.
- [0086] La durée de détection de SLech est déterminée en fonction de la durée de l'impulsion laser et de la fréquence laser f. Typiquement Ds est l'ordre de la μ s.
- [0087] Selon une première variante, la méthode 100 de détermination de la longueur d'onde centrale d'intérêt λ_c d'une raie spectrale d'intérêt RSe mesurée par un spectromètre comprend les étapes suivantes.
- [0088] On dispose d'une fibre optique OFY en Y, présentant une première entrée E1, une deuxième entrée E2 et une sortie S et on dispose d'une source de référence Sref présentant une raie spectrale de référence RSref présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue λ_{ref} , la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur.
- [0089] On positionne ensuite la fibre optique OFY de sorte que la première entrée collecte un signal lumineux issu de l'échantillon, la deuxième entrée collecte un signal lumineux issu de la source de référence, la sortie soit couplée à une entrée Espec du spectromètre.
- [0090] Puis, on détecte simultanément le signal échantillon SLech et le signal référence SLref, de manière à générer un profil mesuré d'intérêt PSech et un profil mesuré référence PSref.
- [0091] Puis, on traite les profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt Pech et une position de référence Pref, mesurées en pixels du détecteur, respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence.
- [0092] Enfin, on détermine une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt à partir d'une différence entre les positions d'intérêt et de référence, de la valeur connue de la longueur d'onde de référence et de la dispersion linéaire DL du système de détection spectromètre + détecteur.

- [0093] Selon une deuxième variante illustrée [Fig.8], dans la méthode 200 de détermination de la longueur d'onde centrale d'intérêt λ_c on détecte séquentiellement dans le temps le signal échantillon S_{Lech} pendant la durée signal D_s et le signal référence S_{Lref} pendant la durée référence D_{ref} , et non plus simultanément les deux signaux. La durée signal et la durée référence sont séparées par une durée dite intermédiaire D_{int} prédéterminée. Les autres étapes sont identiques.
- [0094] Selon un mode de réalisation, de la méthode 200 la séquence temporelle est obtenue avec des obturateurs O_1 et O_2 disposés devant les entrées E_1 et E_2 et programmés pour régler les durées D_s , D_{ref} et D_{int} . Lorsque S_{Lech} est un signal impulsionnel de fréquence f , l'obturateur O_1 est synchronisé avec la fréquence du signal S_{Lref} pour laisser passer le nombre désiré d'impulsions et l'obturateur O_2 est configuré pour transmettre le signal S_{Lech} pendant une durée D_{ech} suffisante, avant ou après l'activation de l'obturateur O_1 , avec un temps D_{int} entre l'activation des deux obturateurs réduit au minimum et limité par la rapidité de l'électronique du système de détection.
- [0095] Selon un mode de réalisation, le signal lumineux issu de l'échantillon S_{Lech} est impulsionnel. Préférentiellement, l'échantillon provient d'une émission d'un plasma émis par l'échantillon illuminé par un laser impulsionnel.
- [0096] Selon un mode de réalisation adapté pour un signal S_{Lech} impulsionnel et provenant d'un plasma, pour l'obtention de la séquence temporelle, dans une pré-étape de calibration on ajuste la luminosité de S_{ref} pour que l'intensité de S_{Lref} détectée pendant le temps D_s soit négligeable, c'est-à-dire non détectable par rapport au bruit.
- [0097] Pour la mise en œuvre de la séquence temporelle ST , on s'arrange pour que le signal S_{Lech} corresponde au dernier tir du laser L et on synchronise le détecteur avec le dernier tir. La durée D_s est de l'ordre de la μs ou la dizaine de μs et limitée par la fréquence f du laser. Puis après une durée D_{int} qui peut être très faible, le détecteur est configuré pour détecter S_{Lref} pendant une fenêtre temporelle D_{ref} typiquement de l'ordre de la s ou quelques s . Dans ce mode de réalisation il n'y a pas besoin d'obturateurs, le signal S_{Lref} est toujours présent sur le détecteur même pendant la détection de S_{Lech} , S_{Lref} étant négligeable sur la fenêtre temporelle D_s et c'est le détecteur Det qui est programmé dans ce cas selon la séquence temporelle. La valeur de D_{int} est également limitée par la rapidité de l'électronique du système de détection.
- [0098] Pour pouvoir mesurer λ_c avec une très grande précision on cherche à obtenir sa position P_{ech} avec une précision meilleure que le pixel du détecteur. Pour cela selon un mode de réalisation l'étape de traitement comprend la sous étape consistant à ajuster les valeurs des profils mesurés référence PS_{ref} et d'intérêt PS_{ech} avec des fonctions mathématiques connues de manière à déterminer par interpolation les positions d'intérêt et de référence avec une précision inférieure au pixel. Ainsi, on

détermine des profils théoriques respectivement de référence PSTref et d'intérêt PSTech qui s'ajustent au mieux avec les points expérimentaux, tel qu'illustré [Fig.9]. Typiquement les fonctions mathématiques utilisées sont choisies parmi : Gaussienne, Lorentzienne, Voigt.

- [0099] Grâce à ces profils les positions Pref et Pech sont déterminées en fraction de pixels (typiquement avec une précision à la deuxième décimale).
- [0100] Selon un mode de réalisation, permettant une mesure encore plus précise, l'étape de détection séquentielle comprend en outre une détection additionnelle du signal référence dit additionnel Sref/add de sorte que la détection du signal échantillon à un instant t_0 soit temporellement encadrée par la détection du signal de référence Sref par exemple à $t_1 < t_0$, et du signal de référence additionnel Sref/add à $t_2 > t_0$.
- [0101] La séquence ST est alors par exemple: signal SLref pendant Dref / Dint / signal SLech pendant Ds / Dint / signal SLref/add pendant Dref.
- [0102] Dans cette étape de détection, on génère également un profil mesuré référence additionnel PSref/add correspondant au signal SLref/add.
- [0103] Dans l'étape de traitement des profils mesurés on détermine en outre une position de référence additionnelle Pref/add. Bien entendu l'ajustement avec une courbe théorique peut être appliqué pour la détermination de Pref/add. Du fait de la dérive du spectromètre les positions Pref et Pref/add sont légèrement différentes.
- [0104] Dans l'étape de traitement, on détermine en plus la position de référence dite intermédiaire P0ref à l'instant t_0 par interpolation, à partir des positions de référence Pref et de référence additionnelle Pref/add, et à partir d'une loi de variation de la position de référence en fonction du temps prédéterminée, typiquement considérée comme linéaire. Grâce à cette interpolation on corrige la dérive du spectromètre entre les instants t_1 et t_0 ou entre les instants t_0 et t_2 . La position P0ref est ainsi plus précise que Pref obtenue par une seule détection du spectre de la source de référence à un instant antérieur ou postérieur à t_0 . Cela revient à se remettre dans un cas de quasi instantanéité de la détection de la référence et de l'échantillon.
- [0105] Dans ce mode de réalisation particulier, l'étape de détermination de la longueur d'onde centrale d'intérêt s'effectue alors à partir de la différence Pech – P0ref.
- [0106] Dans le cas linéaire on a :
- [0107] $P_{ref}(t_0) = P0_{ref} = at_0 + b$ (2)
- [0108] Les paramètres a et b sont déterminés à partir des mesures aux temps t_1 et t_2 :
- [0109] $a = \frac{P_{ref}(t_2) - P_{ref}(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{P_{ref\ add} - P_{ref}}{t_2 - t_1}$ (3)
- [0110] $b = P_{ref}(t_2) - at_2$ (4)
- [0111] Ci-dessous sont brièvement présentés des résultats illustrant l'intérêt de la méthode de correction proposée. On utilise un spectromètre Jobin Yvon THR1000 muni d'un

réseau à 2400 traits/mm centré à 670 nm. Le détecteur est une caméra intensifiée Andor iStar de 2048x512 pixels, avec une dispersion linéaire DL de 2.774 pm/pixel à 670 nm.

- [0112] On mesure une raie d'une lampe à vapeur de mercure en présence de dérive du spectromètre, la raie de la source à vapeur de mercure constitue la raie spectrale d'intérêt.
- [0113] Puis (ou avant), on mesure la raie de la source de référence constituée par une lampe à cathode creuse (HCL) de lithium, qui est connue avec précision, égale à $\lambda_{\text{ref}} = 670.776$ nm.
- [0114] La dérive du spectromètre est ensuite corrigée selon la méthode 100 selon l'invention (détection simultanée). En effet dans ce cas les raies des deux sources sont suffisamment séparées en longueur d'onde et d'intensité comparable de sorte que la mesure simultanée est possible.
- [0115] Les paramètres d'acquisition sont donnés dans le tableau III ci-dessous.

Largeur de la porte temporelle d'acquisition	50 ms
Nombre et cadence d'accumulations	100 à 18 Hz
Gain du détecteur	4000

- [0116] Tableau III
- [0117] Le graphe de la [Fig.10] illustre les données obtenues en répétant la mesure 18 fois (mesures i numérotées de 1 à 18). Pour chaque mesure i on détermine d'une part une valeur brute $\lambda_{c_B}(i)$ (croix) et d'autre part une valeur corrigée $\lambda_c(i)$ (points) déterminée selon la méthode 100 selon l'invention. Les valeurs brutes sont obtenues par mesure directe avec le système de détection. La dispersion des données brutes est évidente et résulte de la dérive du spectromètre. Les valeurs de λ_c corrigées sont très peu dispersées sur les 18 mesures.
- [0118] La [Fig.11] montre la moyenne et l'écart-type σ de ces 18 mesures dans les deux cas, brutes et corrigées avec λ_{ref} de la lampe HCL, respectivement (λ_{Bm} , σ_B) et (λ_{cm} , σ_c). La « vraie » valeur par ailleurs connue de manière très précise de la longueur d'onde de la lampe à vapeur de mercure est $\lambda_{\text{lv}} = 671.643$ nm. Cette valeur est également mentionnée sur la [Fig.11] et permet de tester la pertinence de la méthode selon l'invention. La valeur λ_{cm} est beaucoup plus proche de λ_{lv} que la valeur λ_{Bm} . Il en ressort que la méthode de mesure selon l'invention améliore significativement la justesse et la fidélité de la longueur d'onde mesurée.

Revendications

[Revendication 1]

Système (10) de mesure d'une longueur d'onde centrale d'intérêt (λ_c) d'une raie spectrale d'intérêt (RSe) mesurée par un spectromètre, la raie spectrale d'intérêt correspondant à une émission ou une absorption d'un échantillon (Ech) à caractériser, la raie spectrale d'intérêt présentant soit un profil en cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au sommet dudit profil en cloche, soit un profil en double cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au creux entre les deux cloches, le système comprenant:

- un laser impulsif (L) configuré pour illuminer l'échantillon de manière à générer un plasma (Pl),
- un système de détection comprenant un spectromètre (Spectro) associé à un détecteur (Det) comprenant une pluralité de pixels (Pi) alignés selon une direction X, la raie spectrale d'intérêt étant détectée sur des pixels du détecteur,
- une fibre optique (FOY) en Y, présentant une première (E1) et une deuxième (E2) entrée et une sortie (S), la fibre optique étant configurée de sorte que :
 - la première entrée collecte un signal lumineux (SLech) issu de l'échantillon, dit signal échantillon, ledit signal échantillon étant impulsif et provenant dudit plasma émis par l'échantillon,
 - la deuxième entrée collecte un signal lumineux (SLref) issu d'une source de référence (Sref), dit signal référence, la source de référence présentant une raie spectrale de référence (RSref) présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue (λ_{ref}), la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur,
 - la sortie est couplée à une entrée du spectromètre,

le système de mesure étant configuré pour que le détecteur détecte ledit signal échantillon et ledit signal référence simultanément ou séquentiellement dans le temps, de manière à générer un profil mesuré d'intérêt (PSech) et un profil mesuré référence (PSref),

- le système de mesure comprenant en outre une unité de traitement (UT) configurée pour :
 - traiter lesdits profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt (Pech) et une position de référence (Pref), mesurées en pixels du détecteur, respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence,
 - déterminer une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence, de ladite valeur connue de la longueur d'onde de référence et d'une dispersion linéaire (DL) du système de détection.

[Revendication 2] Système de mesure selon la revendication 1 dans lequel le système de mesure est configuré pour que le détecteur détecte ledit signal échantillon et ledit signal référence simultanément, la source de référence présentant une longueur d'onde de référence située en dehors de la raie spectrale d'intérêt.

[Revendication 3] Système de mesure selon la revendication 1 dans lequel le système de mesure est configuré pour que le détecteur détecte séquentiellement dans le temps ledit signal échantillon pendant une durée signal (D_s) et ledit signal référence pendant une durée référence (D_{ref}), la durée signal et la durée référence étant séparées par une durée dite intermédiaire (D_{int}).

[Revendication 4] Système de mesure selon l'une des revendications précédentes adapté pour la mesure d'une abondance isotopique d'un élément présent dans l'échantillon comprenant en outre :

- un système optique (SO) configuré pour injecter une partie dudit signal lumineux issu de l'échantillon dans la première entrée de la fibre optique,

l'unité de traitement étant configurée pour synchroniser le détecteur avec le laser, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant à une raie résultant des contributions de deux isotopes dudit élément, ladite valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt permettant de dé-

terminer ladite abondance.

[Revendication 5]

Méthode (100) de détermination d'une longueur d'onde centrale d'intérêt (λ_c) d'une raie spectrale d'intérêt (RSe) mesurée par un spectromètre,

la raie spectrale d'intérêt correspondant à une émission ou une absorption d'un échantillon (Ech) à caractériser, la raie spectrale d'intérêt présentant soit un profil en cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au sommet dudit profil en cloche, soit un profil en double cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au creux entre les deux cloches, le spectromètre étant associé à un détecteur (Det) comprenant une pluralité de pixels (Pi) alignés selon une direction X, la raie spectrale d'intérêt étant détectée sur des pixels du détecteur,

la méthode comprenant les étapes consistant à :

- disposer d'une fibre optique (OFY) en Y, présentant une première (E1) et une deuxième (E2) entrée et une sortie (S),
- disposer d'une source de référence (Sref) présentant une raie spectrale de référence (RSref) présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue (λ_{ref}), la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur,
- positionner la fibre optique de sorte que la première entrée collecte un signal lumineux issu de l'échantillon, dit signal échantillon, ledit signal échantillon étant impulsionnel et provenant d'une émission d'un plasma émis par l'échantillon illuminé par un laser impulsionnel, de sorte que la deuxième entrée collecte un signal lumineux issu de la source de référence, dit signal référence, et de sorte que la sortie soit couplée à une entrée (Espec) du spectromètre,
- détecter simultanément dans le temps ledit signal échantillon et ledit signal référence, de manière à générer un profil mesuré d'intérêt (PSech) et un profil mesuré référence (PSref),
- traiter lesdits profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt (Pech) et une position de référence (Pref), respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence,
- déterminer une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt

à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence, de ladite valeur connue de la longueur d'onde de référence et d'une dispersion linéaire (DL) du spectromètre et du détecteur associé.

[Revendication 6]

Méthode (200) de détermination d'une longueur d'onde centrale d'intérêt (λ_c) d'une raie spectrale d'intérêt (RSe) mesurée par un spectromètre,

la raie spectrale d'intérêt correspondant à une émission ou une absorption d'un échantillon (Ech) à caractériser, la raie spectrale d'intérêt présentant soit un profil en cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au sommet dudit profil en cloche, soit un profil en double cloche, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant alors au creux entre les deux cloches, le spectromètre étant associé à un détecteur (Det) comprenant une pluralité de pixels (Pi) alignés selon une direction X, la raie spectrale d'intérêt étant détectée sur des pixels du détecteur,

la méthode comprenant les étapes consistant à :

- disposer d'une fibre optique (OFY) en Y, présentant une première (E1) et une deuxième (E2) entrée et une sortie (S),
- disposer d'une source de référence (Sref) présentant une raie spectrale de référence (RSref) présentant une longueur d'onde centrale dite de référence de valeur connue (λ_{ref}), la longueur d'onde de référence étant choisie de manière à être détectée sur au moins un pixel du détecteur,
- positionner la fibre optique de sorte que la première entrée collecte un signal lumineux issu de l'échantillon, dit signal échantillon, ledit signal échantillon étant impulsionnel et provenant d'une émission d'un plasma émis par l'échantillon illuminé par un laser impulsionnel, de sorte que la deuxième entrée collecte un signal lumineux issu de la source de référence, dit signal référence, et de sorte que la sortie soit couplée à une entrée (Espec) du spectromètre,
- détecter séquentiellement dans le temps ledit signal échantillon pendant une durée signal (Ds) et ledit signal référence pendant une durée référence (Dref), de manière à générer un profil mesuré d'intérêt (PSech) et un profil mesuré référence (PSref),

la durée signal et la durée référence étant séparées par une durée dite intermédiaire (Dint),

- traiter lesdits profils mesurés d'intérêt et de référence de manière à déterminer une position d'intérêt (Pech) et une position de référence (Pref), respectivement de la longueur d'onde centrale d'intérêt et de la longueur d'onde de référence,
- déterminer une valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt et de référence, de ladite valeur connue de la longueur d'onde de référence et d'une dispersion linéaire (DL) du spectromètre et du détecteur associé.

[Revendication 7] Méthode selon la revendication précédente dans laquelle la durée intermédiaire est inférieure à 5s.

[Revendication 8] Méthode selon l'une des revendications 6 ou 7 dans laquelle :

- dans l'étape de détection séquentielle on effectue une détection additionnelle du signal référence dit additionnel (Sref/add) de sorte que la détection du signal échantillon à un instant t_0 soit temporellement encadrée par la détection des signaux de référence, et génère un profil mesuré référence additionnel (PSref/add),
- dans l'étape de traitement des profils mesurés on détermine en outre une position de référence additionnelle (Pref/add), et on détermine une position de référence dite intermédiaire (P0ref) à l'instant t_0 par interpolation, à partir des positions de référence (Pref) et de référence additionnel (Pref/add), et à partir d'une loi de variation de la position de référence en fonction du temps prédéterminée,
- l'étape de détermination de la longueur d'onde centrale d'intérêt s'effectuant alors à partir d'une différence entre lesdites positions d'intérêt (Pech) et de référence intermédiaire (P0ref).

[Revendication 9] Méthode selon l'une des revendications 5 à 8 dans laquelle l'étape de traitement comprend la sous étape consistant à ajuster des valeurs des profils mesurés d'intérêt et de référence avec des fonctions mathé-

matiques connues de manière à déterminer par interpolation lesdites positions d'intérêt et de référence avec une précision inférieure au pixel.

[Revendication 10] Méthode selon l'une des revendications 5 à 9 adaptée pour déterminer une abondance isotopique d'un élément présent dans ledit échantillon, ladite longueur d'onde centrale d'intérêt correspondant à une raie résultant des contributions de deux isotopes dudit élément, ladite valeur de la longueur d'onde centrale d'intérêt permettant de déterminer ladite abondance.

[Fig. 1]

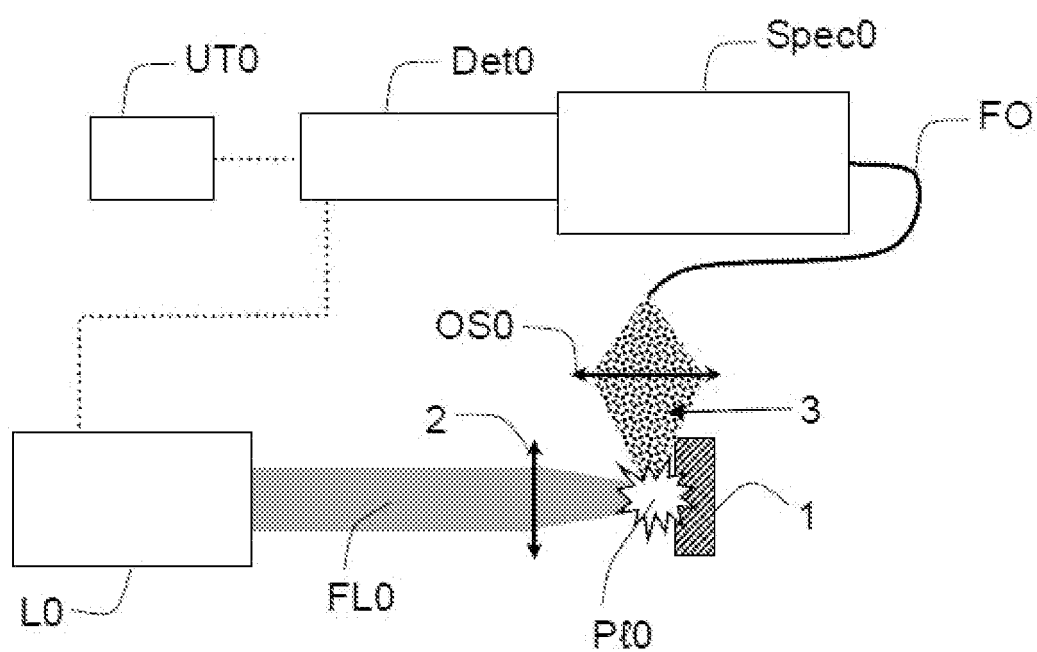


FIG.1

[Fig. 2]

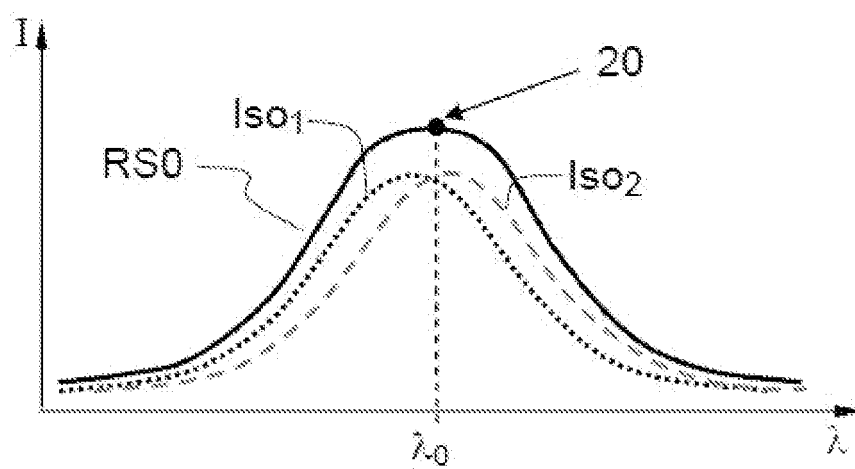


FIG.2

[Fig. 3]

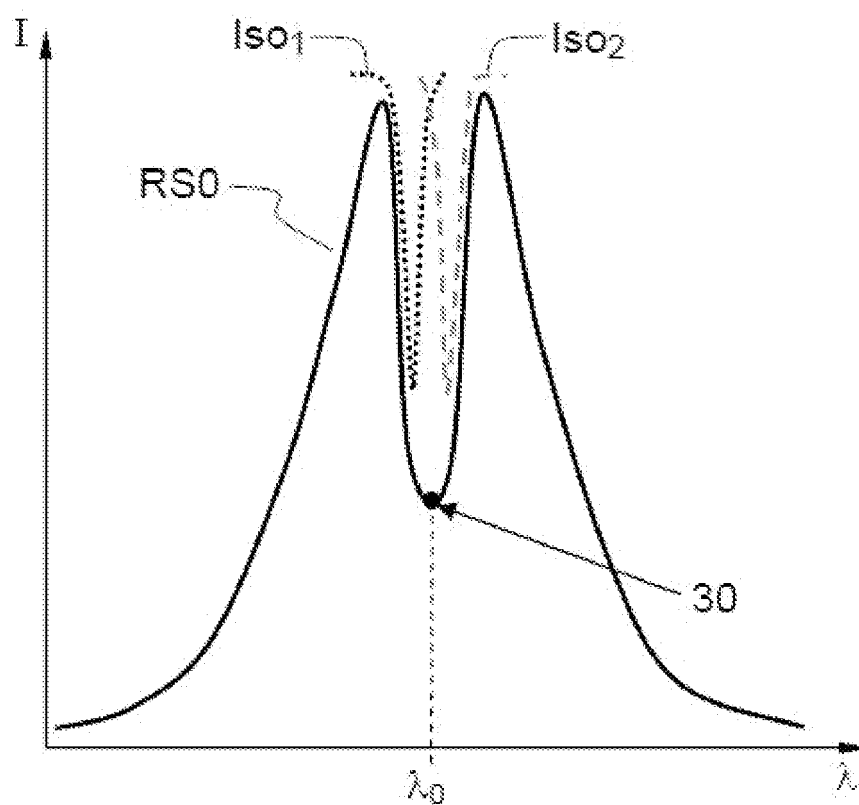


FIG.3

[Fig. 4]

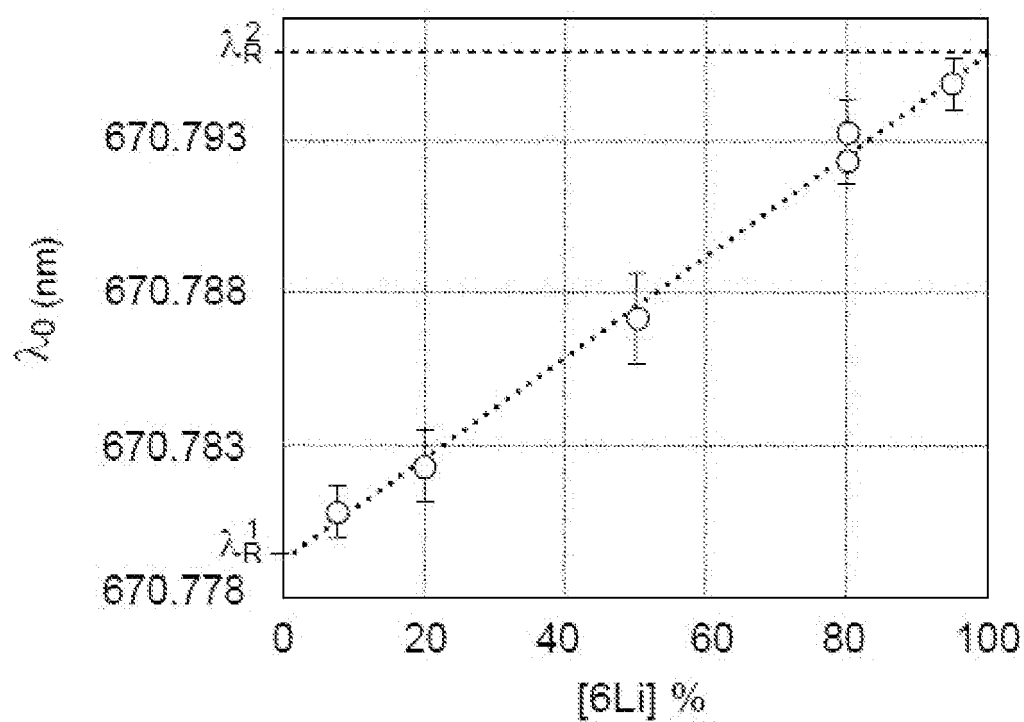


FIG.4

[Fig. 5]

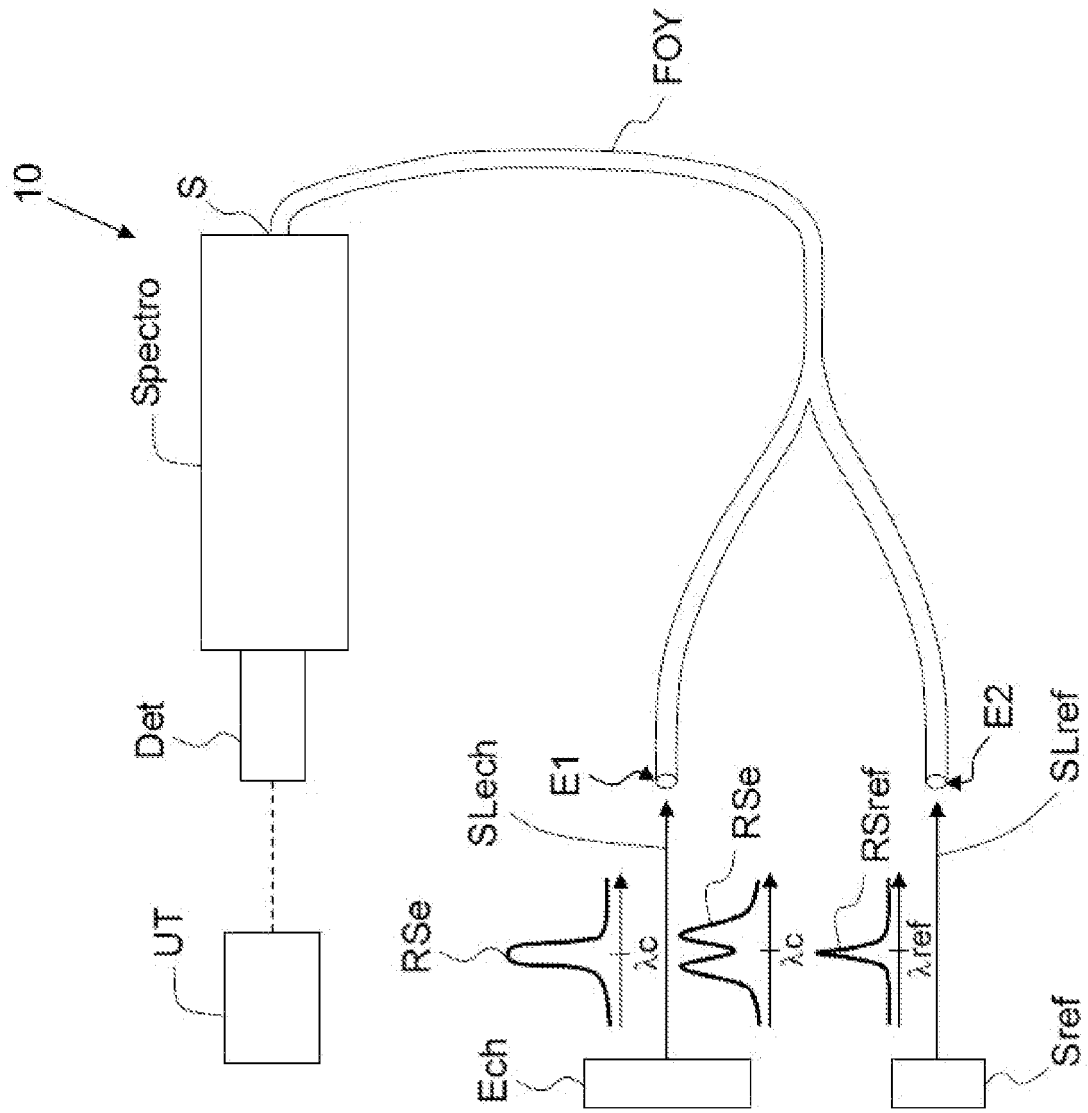
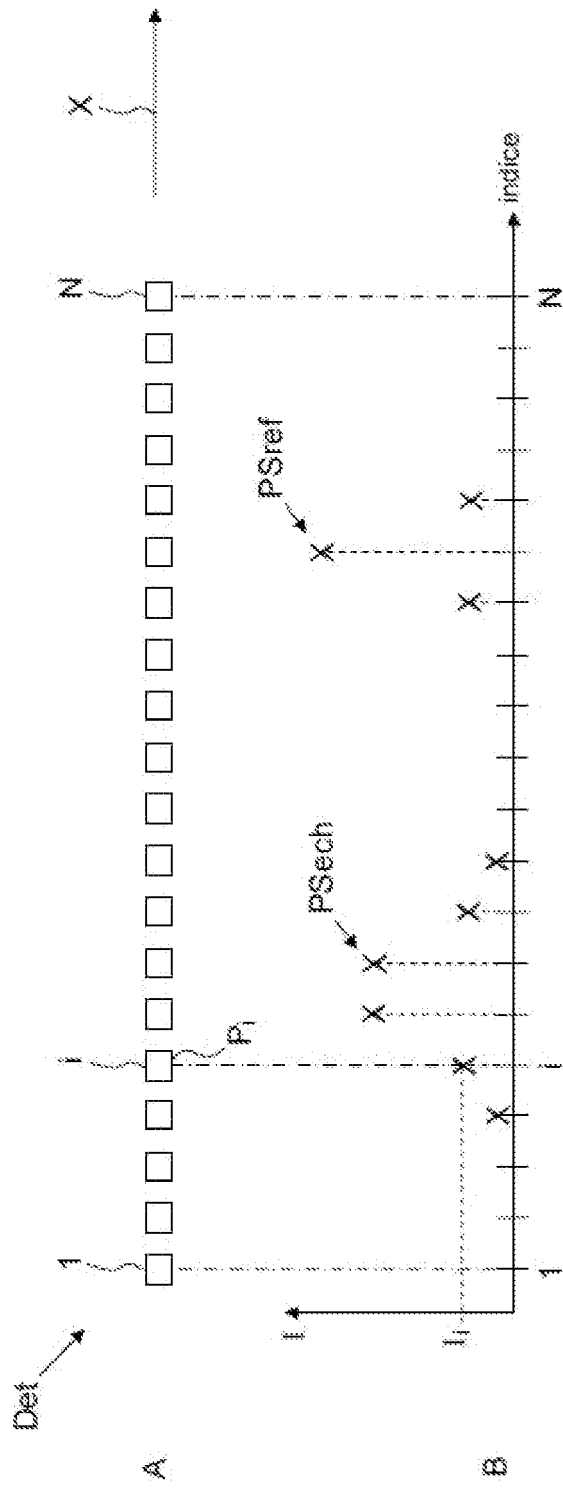


FIG.5

[Fig. 6]



SECRET

[Fig. 7]

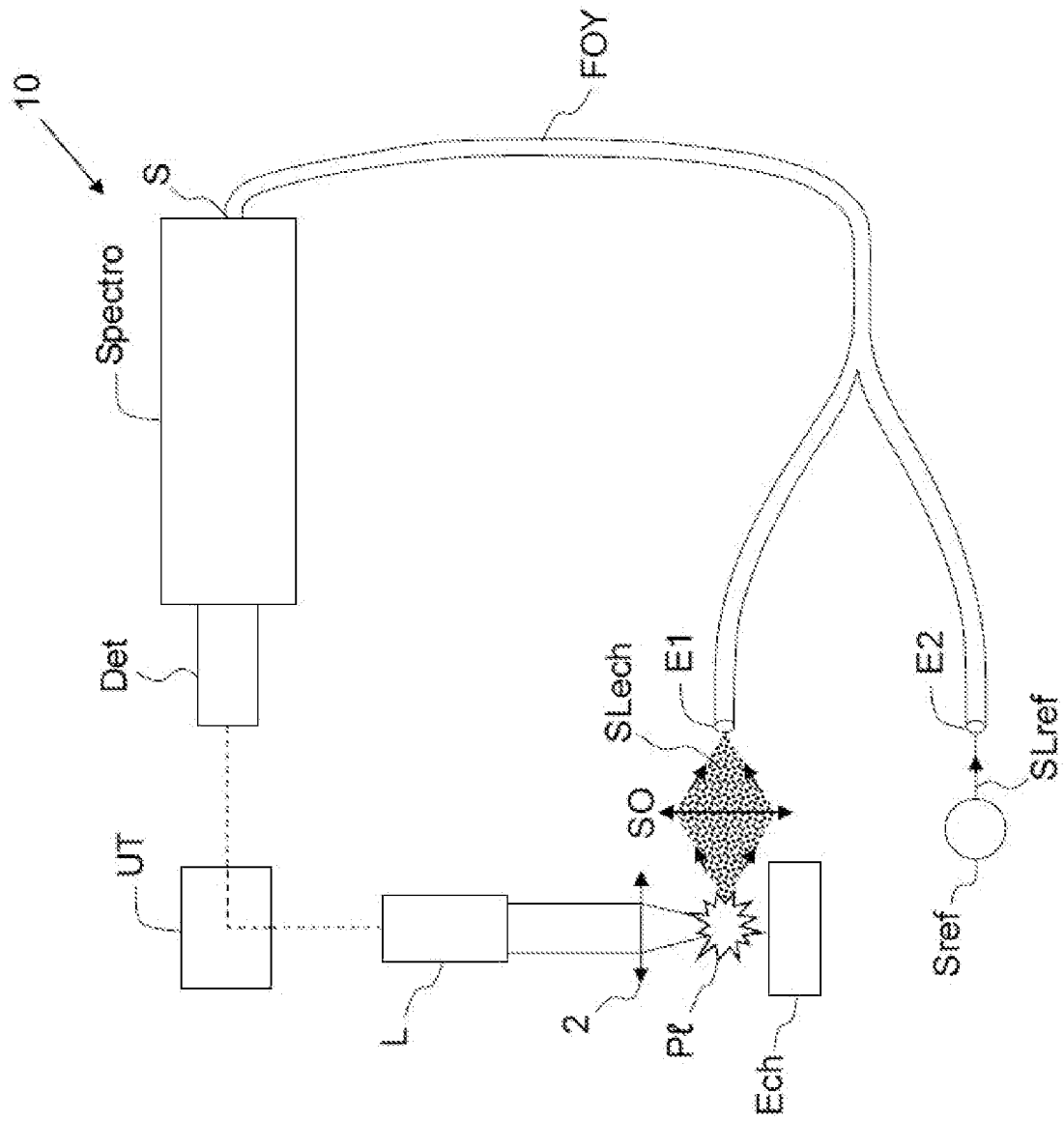


FIG.7

[Fig. 8]

100

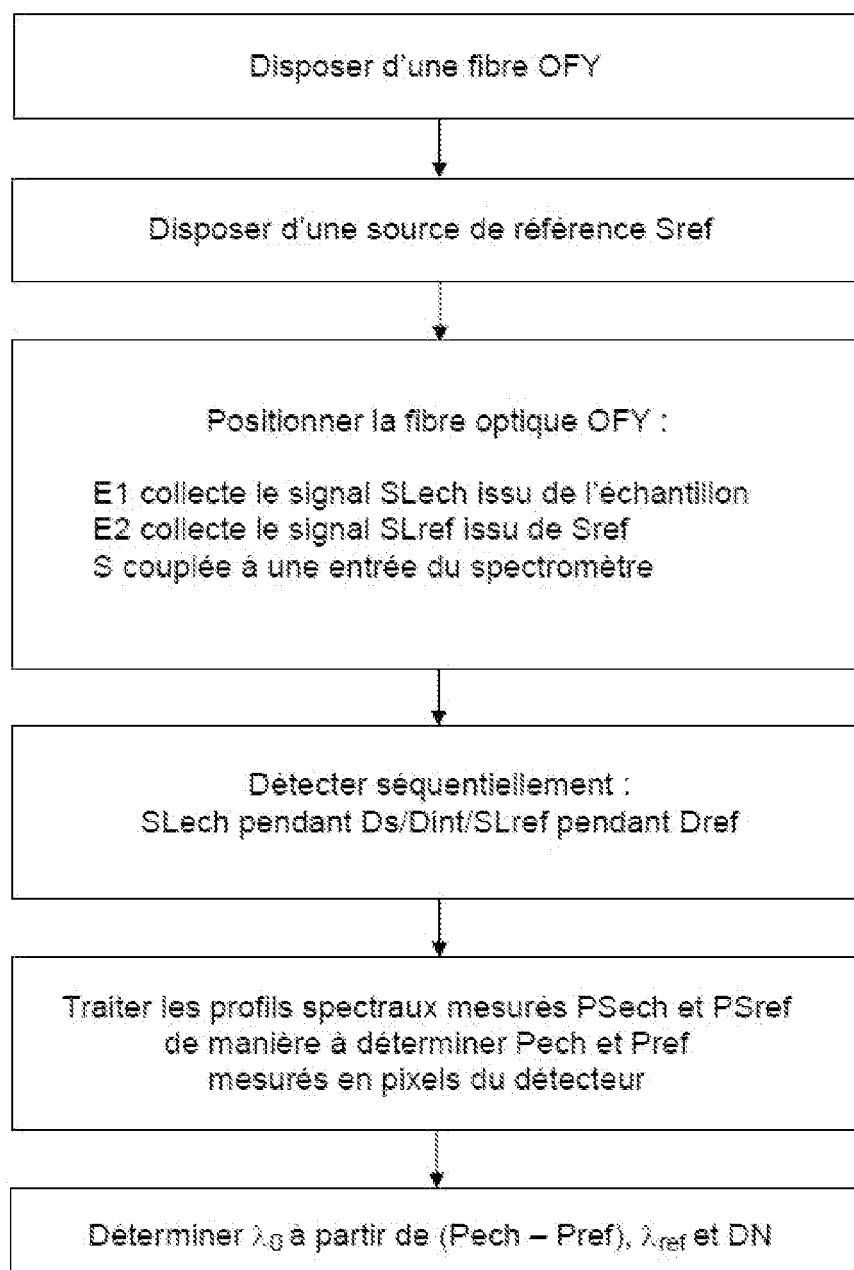


FIG.8

[Fig. 9]

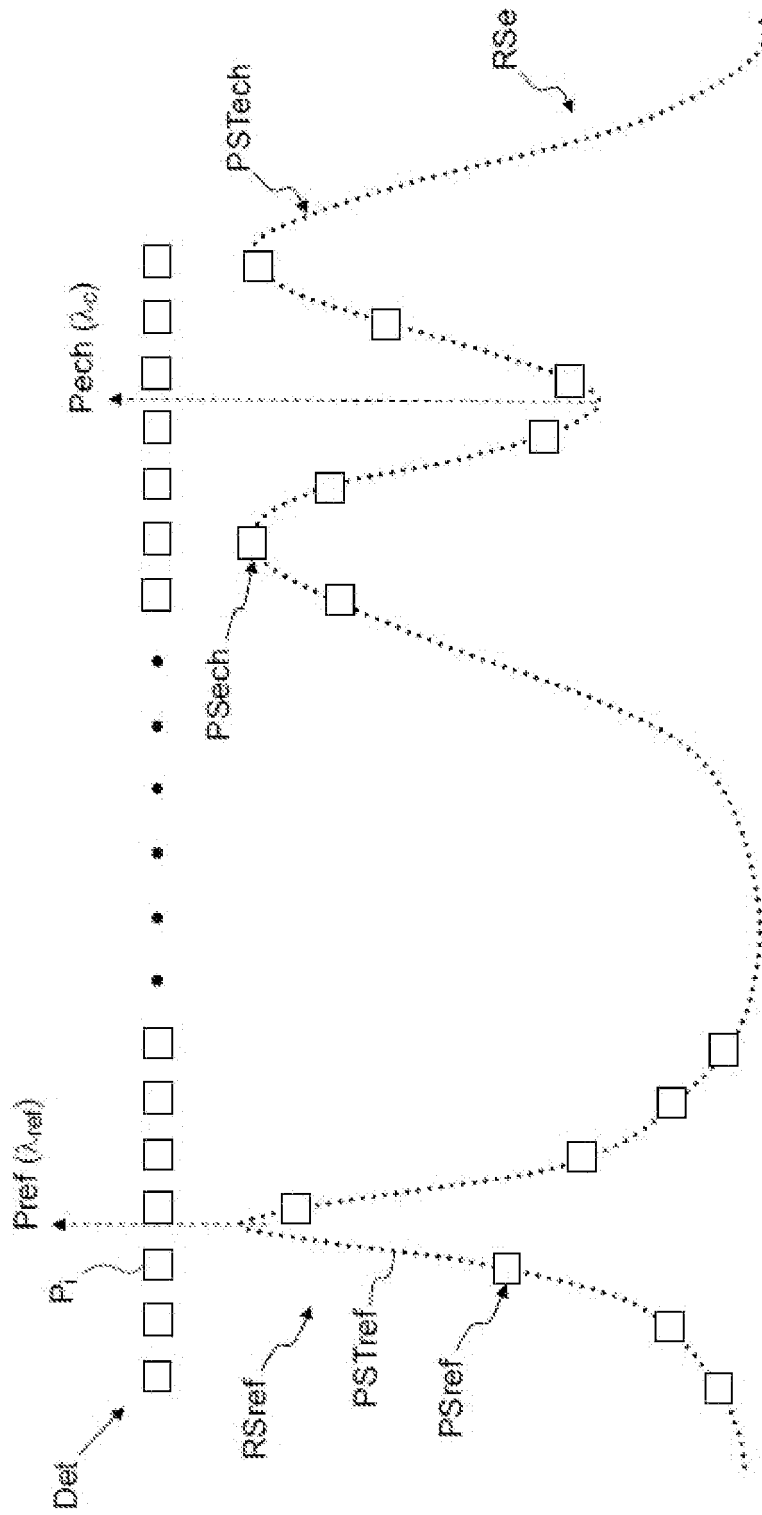


FIG.9

[Fig. 10]

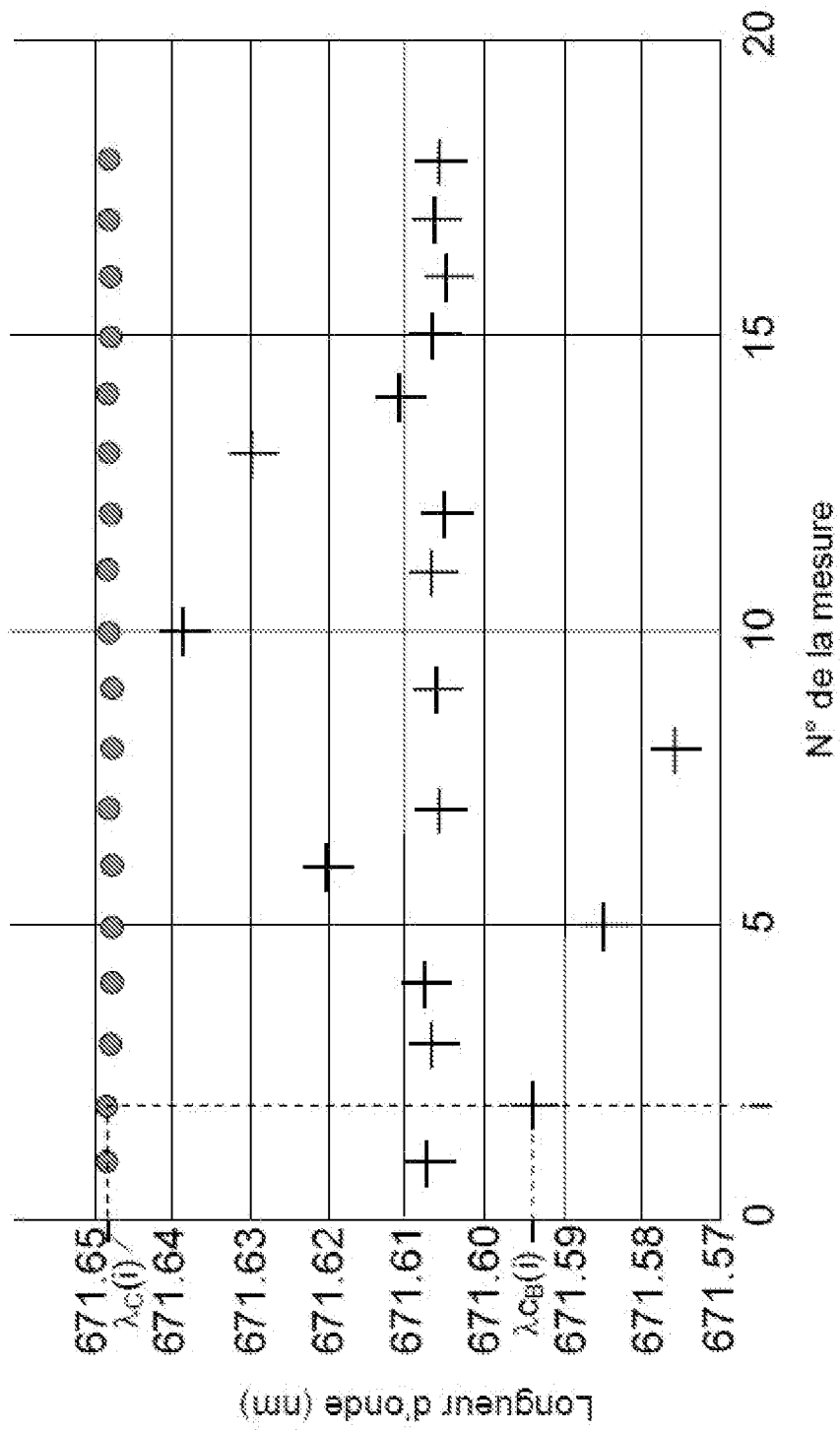


FIG.10

[Fig. 11]

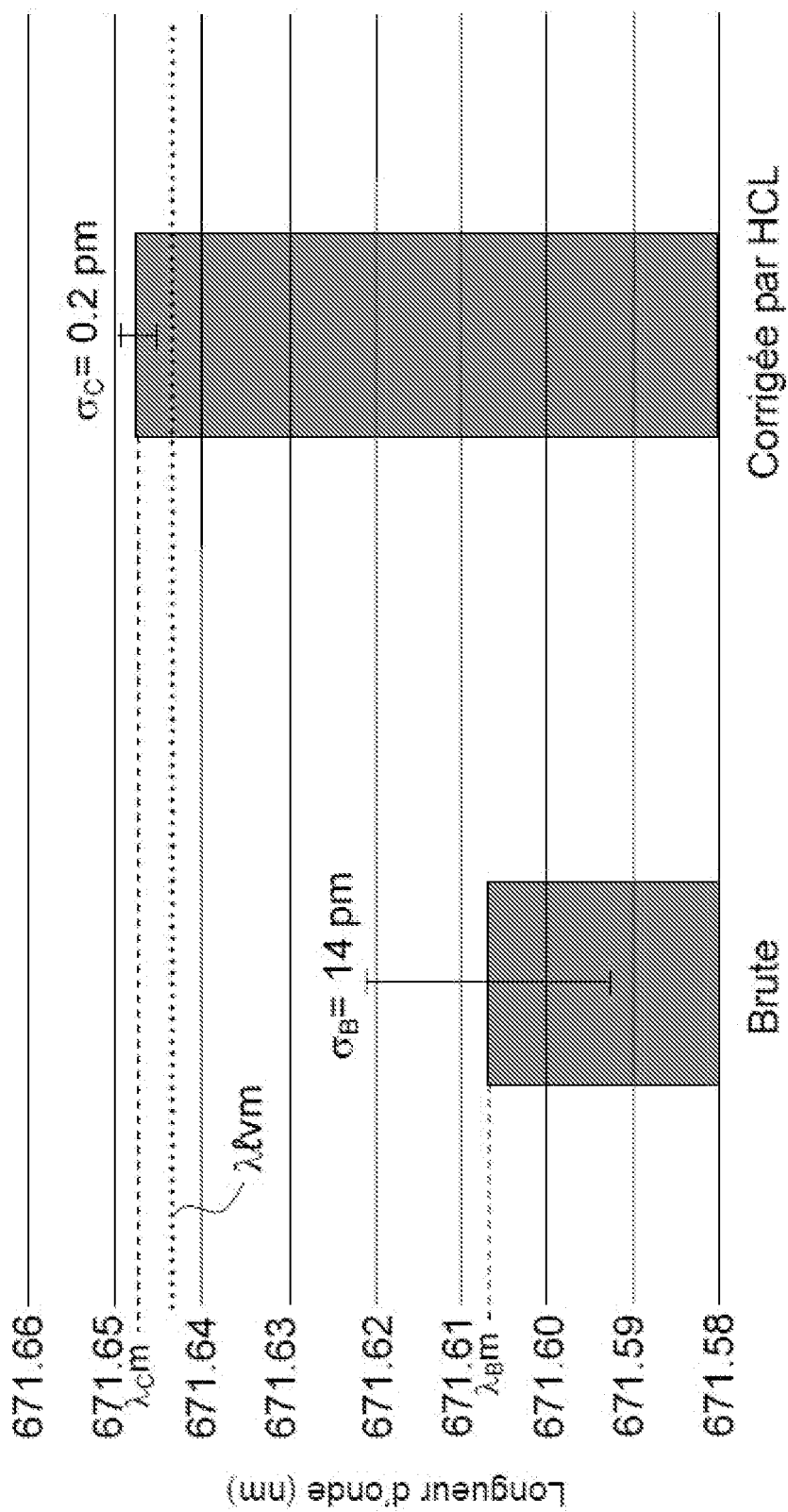


FIG.11

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

US 2002/186363 A1 (SAMSOONDAR JAMES [CA] ET AL)
12 décembre 2002 (2002-12-12)

US 2020/264044 A1 (MELONI MARK A [US] ET AL)
20 août 2020 (2020-08-20)

US 2022/252454 A1 (SCHLUETER HANS-JUERGEN [DE] ET AL)
11 août 2022 (2022-08-11)

EP 0 834 725 A2 (PERKIN ELMER CORP [US])
8 avril 1998 (1998-04-08)

US 2019/041336 A1 (SIRVEN JEAN-BAPTISTE [FR])
7 février 2019 (2019-02-07)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT