

Préambule

4 séances de 4H sur le rayonnement X suivies d'un partiel :

- Émission des rayons X ;
- Absorption des rayons X ;
- Diffraction des rayons X ;
- Diffraction des rayons X (simulation avec le logiciel CaRIne).

Chaque séance commence avec :

- un bilan sur les comptes-rendus de la séance précédente ;
- un cours introductif.

Prise de notes efficace et participation attendues (récompensées).

Les diapositives sont disponibles sur internet au format pdf.

Comptes-rendus rendus impérativement en fin de séance (1 par binôme).

Attention à l'orthographe et à la clarté (sens et concision) des phrases !

Préambule

Organisation du compte-rendu :

- Introduction :

Présenter les objectifs de la séance (≤ 5 lignes).

- Partie théorique :

Décrire les principes physiques en jeu en essayant d'incorporer des équations et des schémas pour les illustrer au mieux (≤ 20 lignes).

- Partie pratique :

Effectuer les analyses demandées dans l'énoncé et les présenter de façon logique et claire (tableaux, schémas, justifications, interprétations ...).

- Conclusion :

Conclure (une seule fois) sur vos résultats en expliquant comment les objectifs ont été atteints, s'ils ont été atteints (≤ 5 lignes).

NB : Un résultat numérique sans unité ou avec un nombre délirant de chiffres significatifs est faux par définition.

TP RX 1 : ÉMISSION DES RAYONS X

MP S2 - Année universitaire 2017/2018

Quentin Barthélemy, doctorant au LPS Orsay

Contact : quentin.barthelemy@u-psud.fr

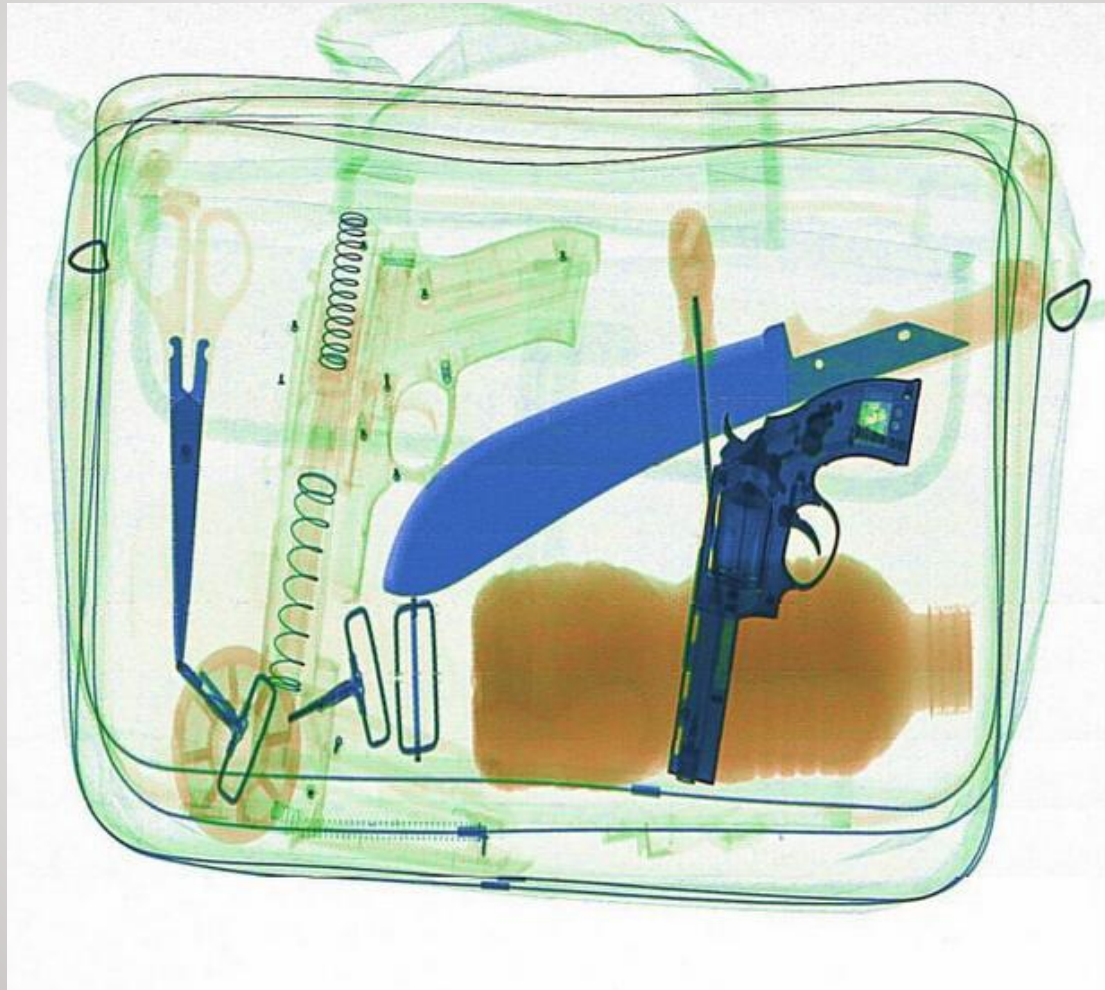
Page personnelle : <https://escobart.github.io/>

Les rayons X au quotidien



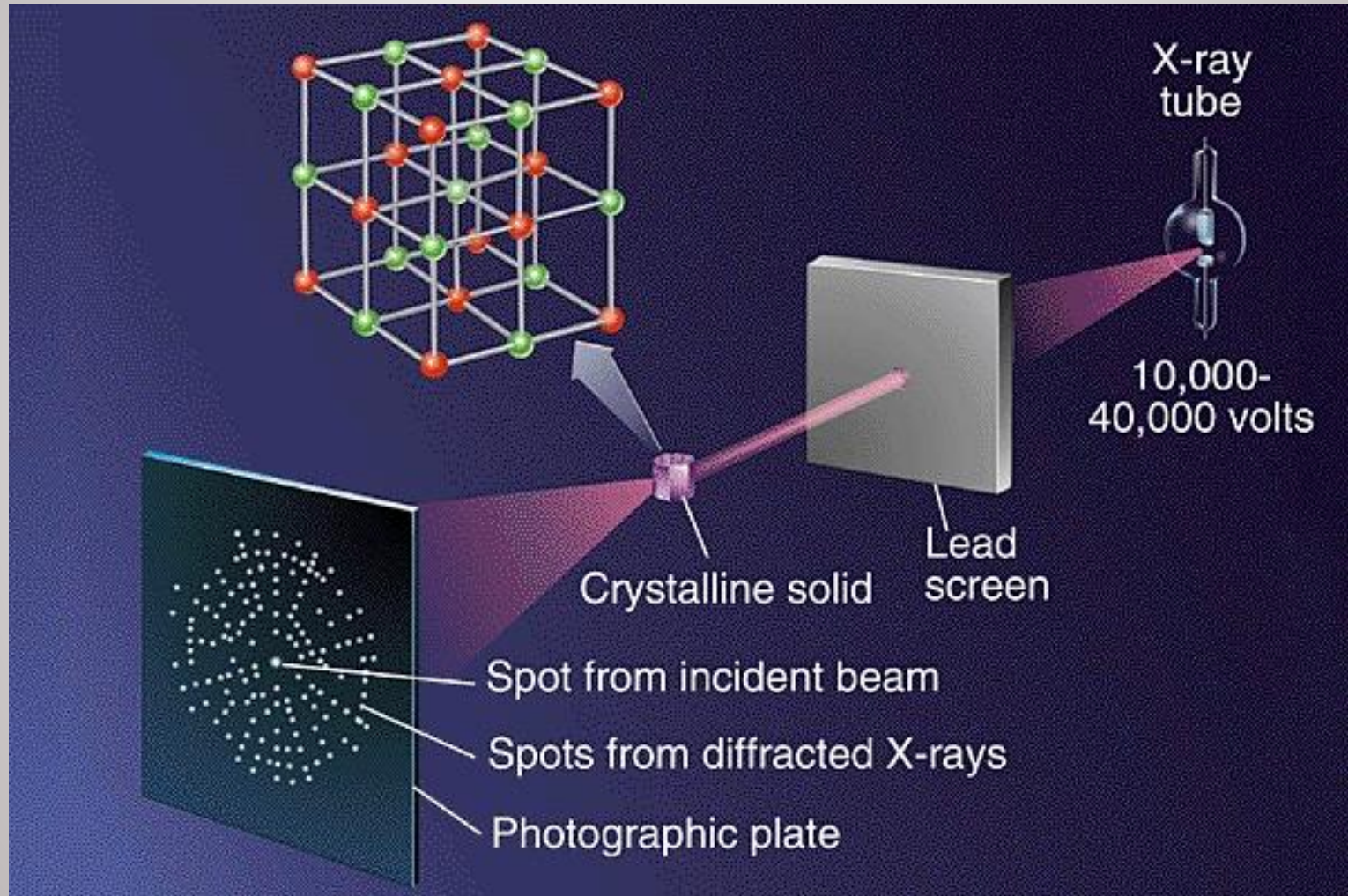
1^{er} exemple d'utilisation : la radiographie.

Les rayons X au quotidien



2^{ème} exemple d'utilisation : les scanners de sécurité.

Les rayons X au quotidien



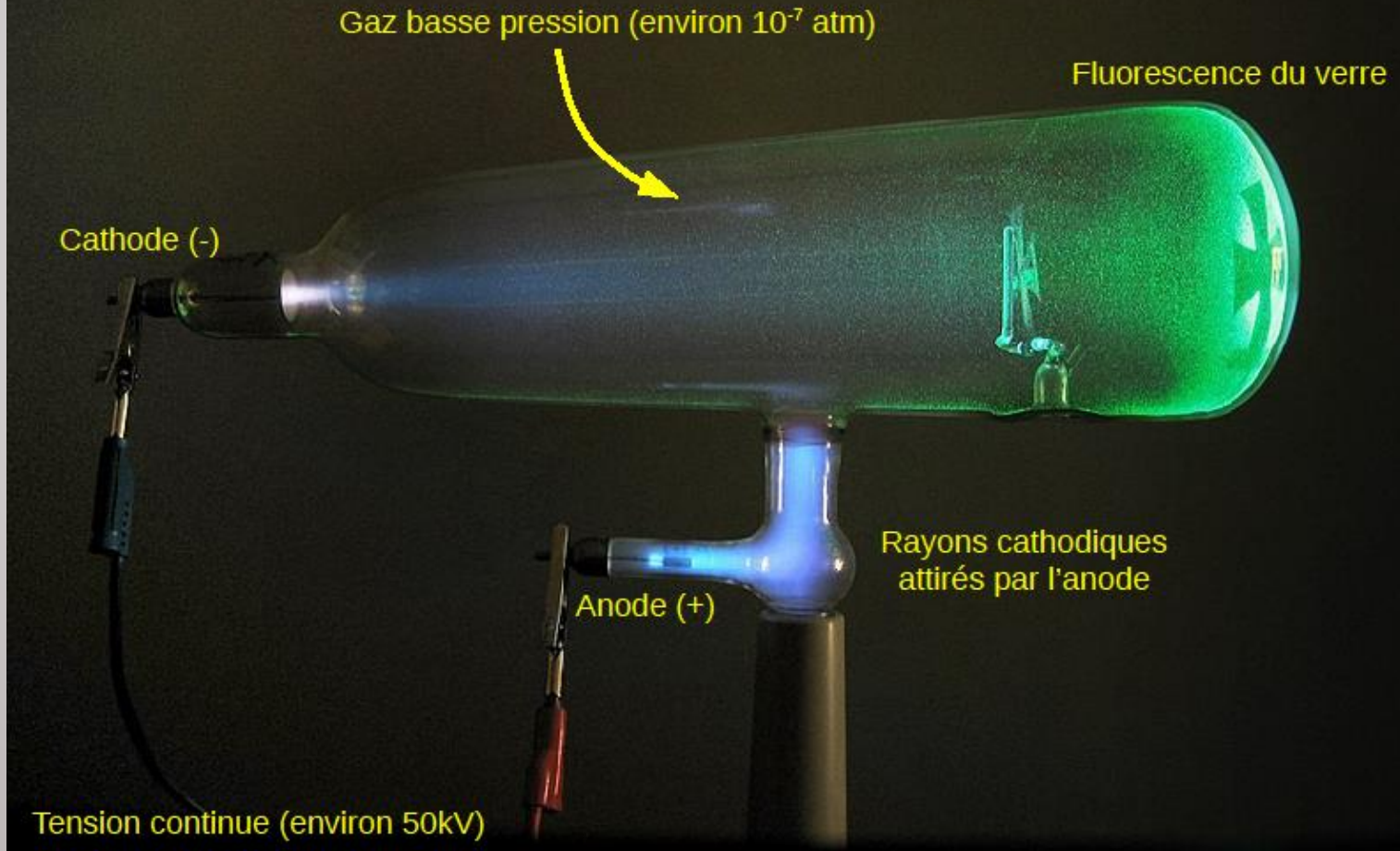
3^{ème} exemple d'utilisation : la diffraction par des structures cristallines.

Rappel sur les électrodes

- Cathode : électrode négative qui attire les cations ;
- Anode : électrode positive qui attire les anions.

La préhistoire des rayons X

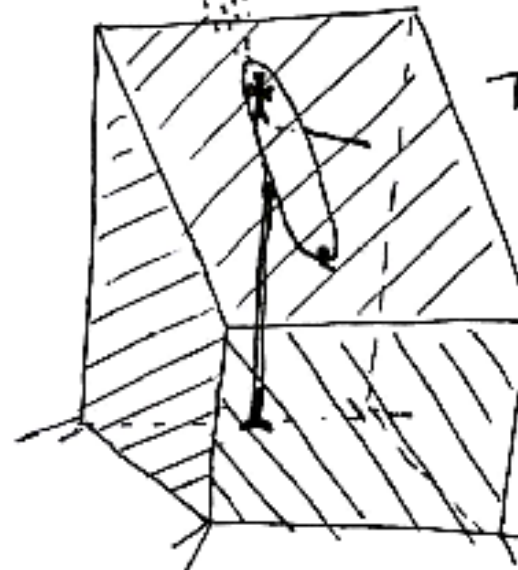
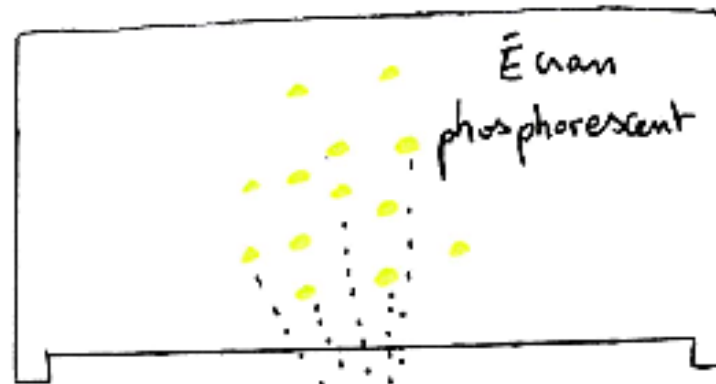
Un tube de Crookes, objet très présent dans les laboratoires au 19^{ème} siècle.



La découverte, couronnée par le premier prix Nobel de Physique (1901)



W. C. Röntgen
(1845-1923)



Tube de Crookes
enfermé
dans un carton
opaque

« X » désigne l'inconnue en Mathématiques.

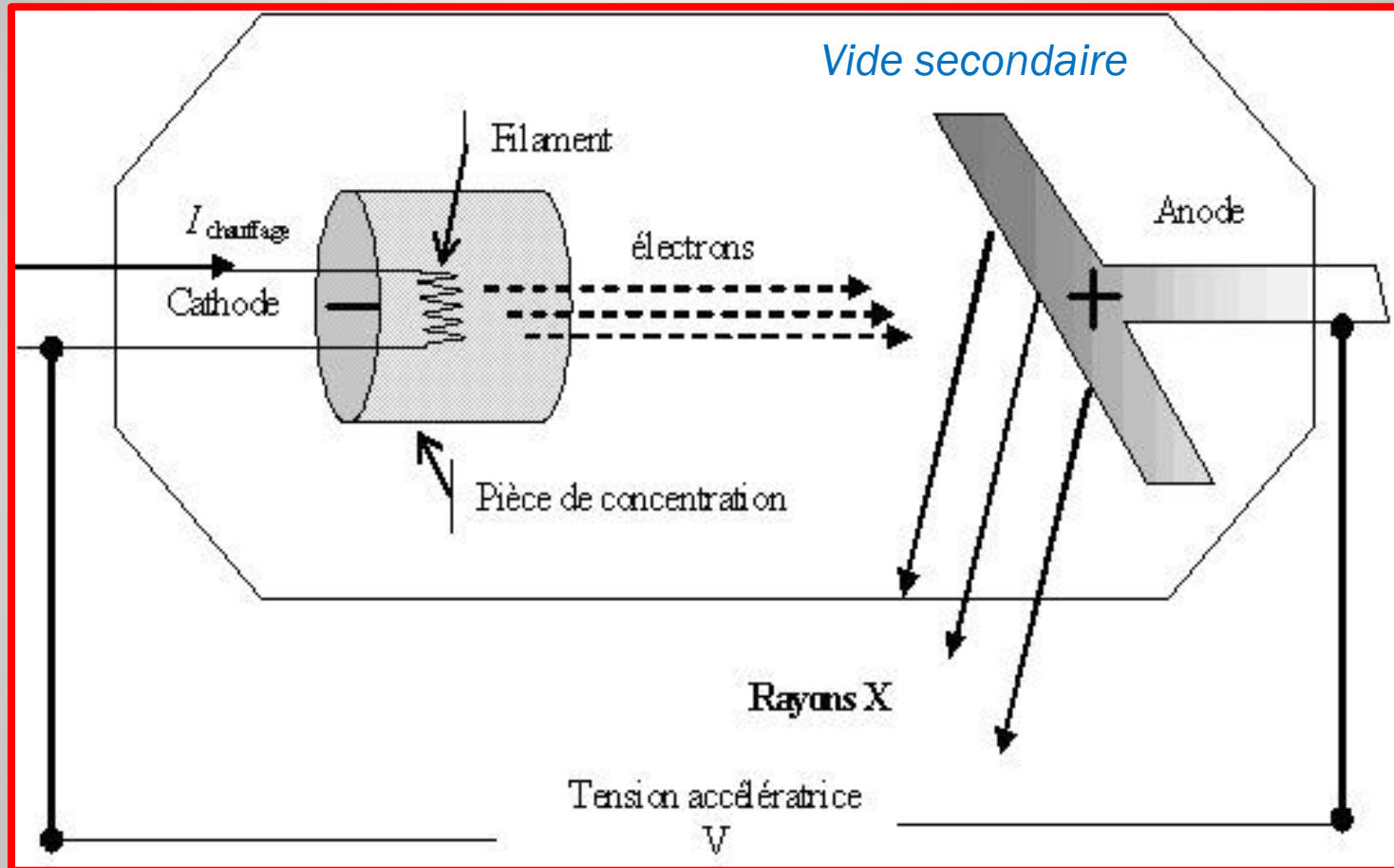
La première radiographie



Le premier « Röntgenogram ».

Il s'agit de la main d'Anna, l'épouse de Röntgen.

Le tube à cathode chaude



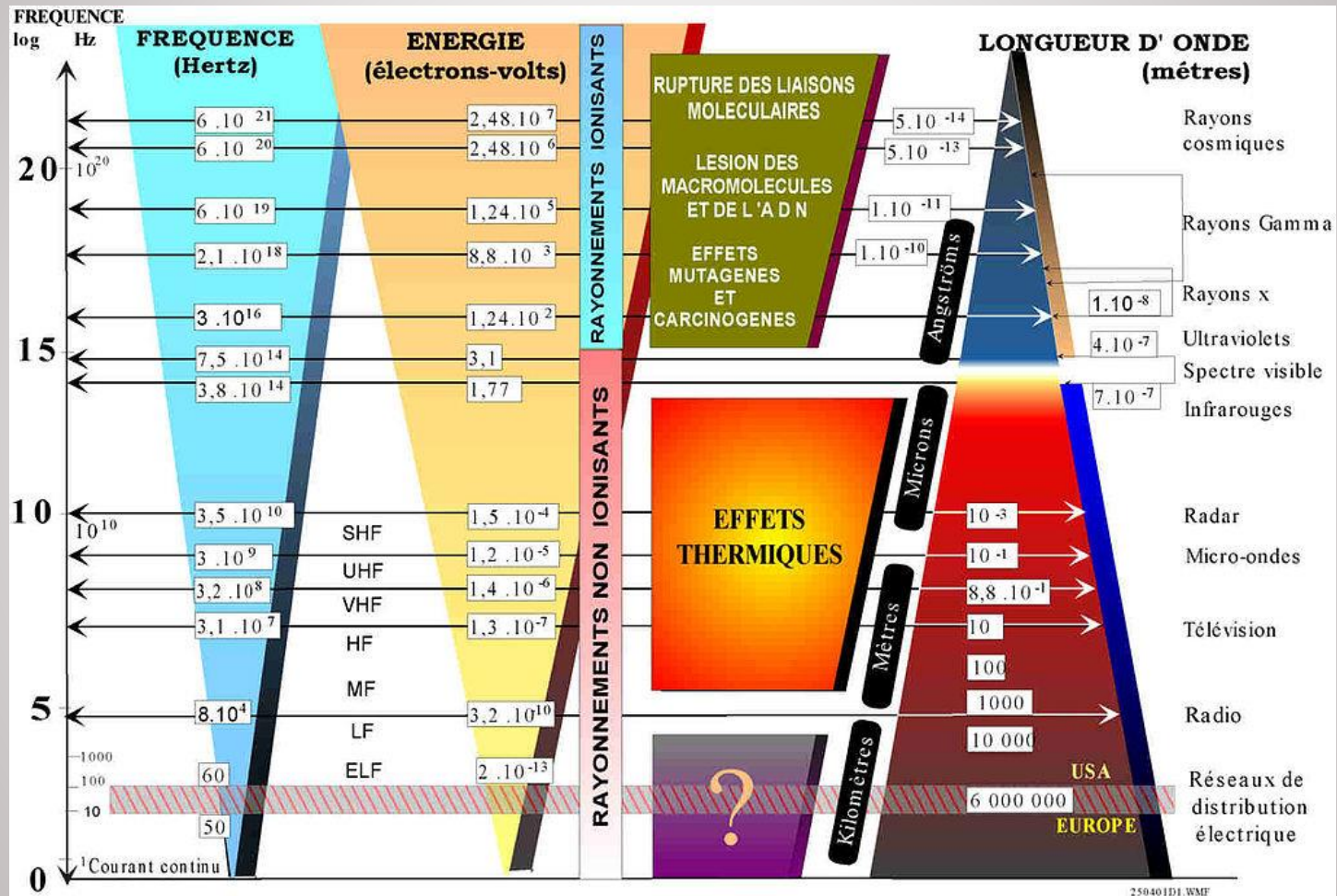
Effet thermo-émissif à la cathode → électrons thermiques.

La production de photons X est un processus très peu efficace
→ nécessité de refroidir !

Récapitulatif

- Dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique.
- Ceux-ci sont accélérés en direction de l'anode (ou « anticathode ») par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (10-150kV) entre le filament qui sert de cathode et l'anode.
- Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode, faite en général de Tungstène (W).
- L'interaction entre les électrons thermiques et l'anode est à l'origine de la production de photons X.

La nature des rayons X



Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique de photons X.

Rayonnement = flux de photons. Rayonnement X = invisible + « traverse » la matière.

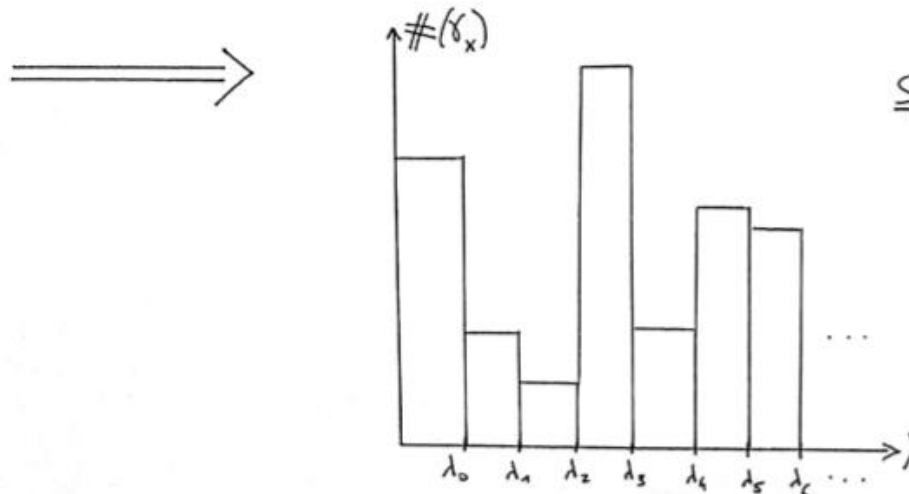
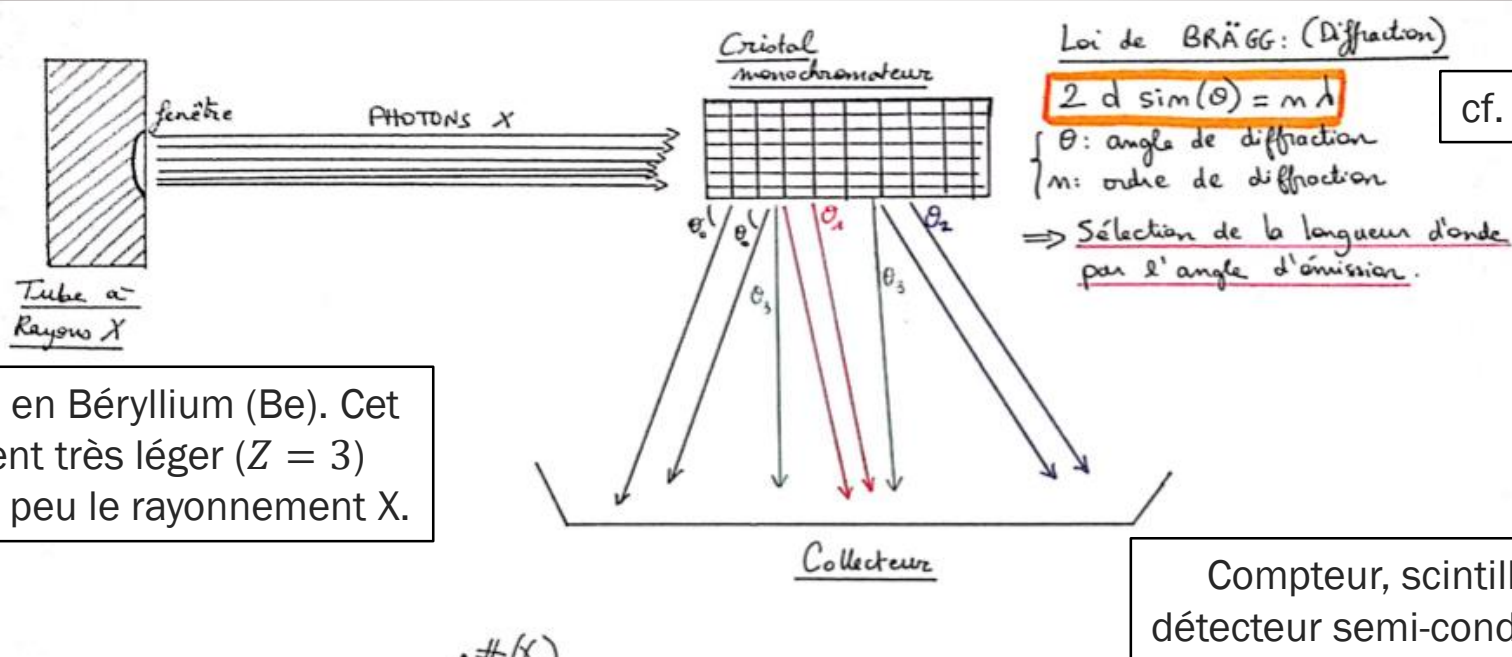
Pourquoi des TPs sur table ?

- Pour des photons X, $\lambda \sim 1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$.
- C'est l'ordre de grandeur des distances à l'échelle atomique
→ utilisation en cristallographie (une structure cristalline peut diffracter les RX).
- Relation de Planck : $E = h\nu = hc/\lambda$.
- Faire l'AN de l'énergie rayonnée par des photons X !

$$\text{Données : } \left\{ \begin{array}{l} h \simeq 6.63 \times 10^{-34} \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} ; \\ c \simeq 3.00 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1} ; \\ 10\text{pm} \lesssim \lambda \lesssim 10\text{nm} ; \\ 1\text{J} \simeq 6.24 \times 10^{18} \text{eV} . \end{array} \right.$$

- Réponse : $E_{\text{RX mous}} \sim 100\text{eV} \lesssim E \lesssim E_{\text{RX durs}} \sim 100\text{keV}$.
- Énergie d'ionisation : énergie qu'il faut fournir à un atome pour arracher un électron. Par ex. $E_{\text{ion.}}^{\text{C}} \simeq 11.3\text{eV}$.
- Le rayonnement X est ionisant ! Les RX durs sont les plus « pénétrants ».

Dispositif expérimental et construction du spectre d'émission



Spectre d'émission.

= Histogramme des photons X collectés en fonction de leur longueur d'onde.

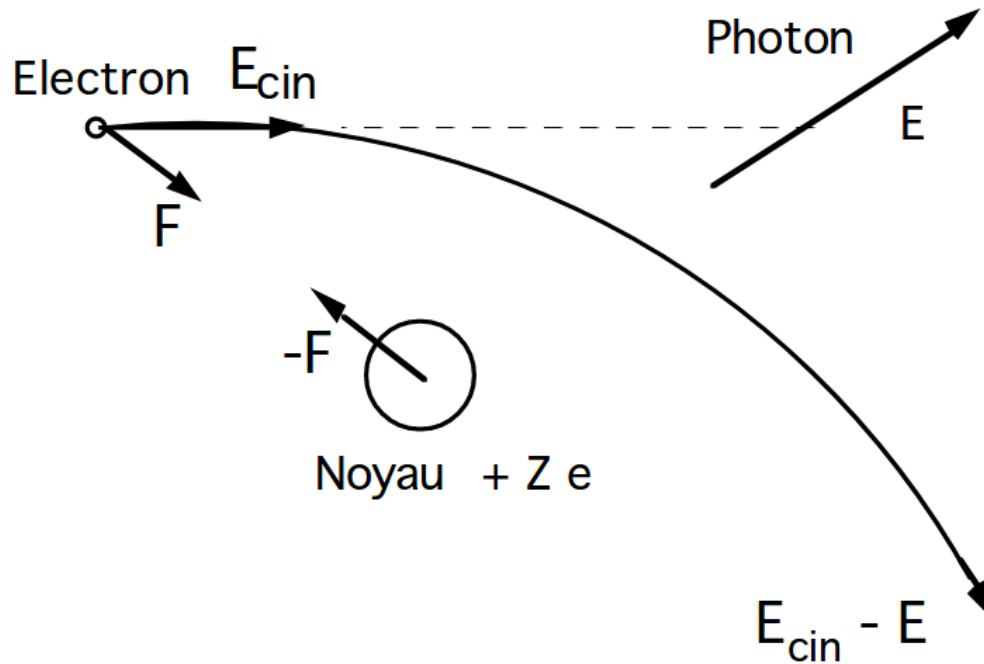
Mécanismes de création des photons X

Les photons X ont plusieurs origines :

- Le rayonnement continu de freinage (« *bremsstrahlung* » en allemand)
→ spectre « blanc » ;
- Le rayonnement de fluorescence
→ spectre caractéristique.

Bremsstrahlung

Toute charge accélérée émet un rayonnement électromagnétique.



En s'approchant d'un atome de l'anode, un électron incident peut subir une force électrique (loi de Coulomb) qui incurve sa trajectoire. L'accélération centripète qui en résulte provoque l'émission d'un photon d'énergie E prélevée sur l'énergie cinétique de l'électron $E_{cin} = eV$. Ce photon peut être un photon X selon son énergie.

Force attractive exercée par le noyau ;
Force répulsive exercée par les électrons.

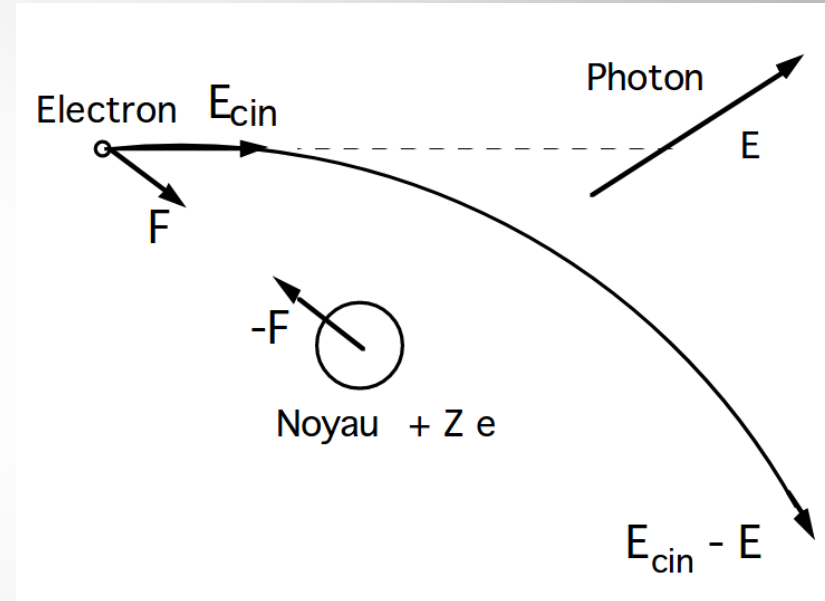
Bremsstrahlung

Cas extrême :

L'électron incident perd toute son énergie cinétique en une fois, ce qui donne une limite inférieure à la longueur d'onde du photon émis :

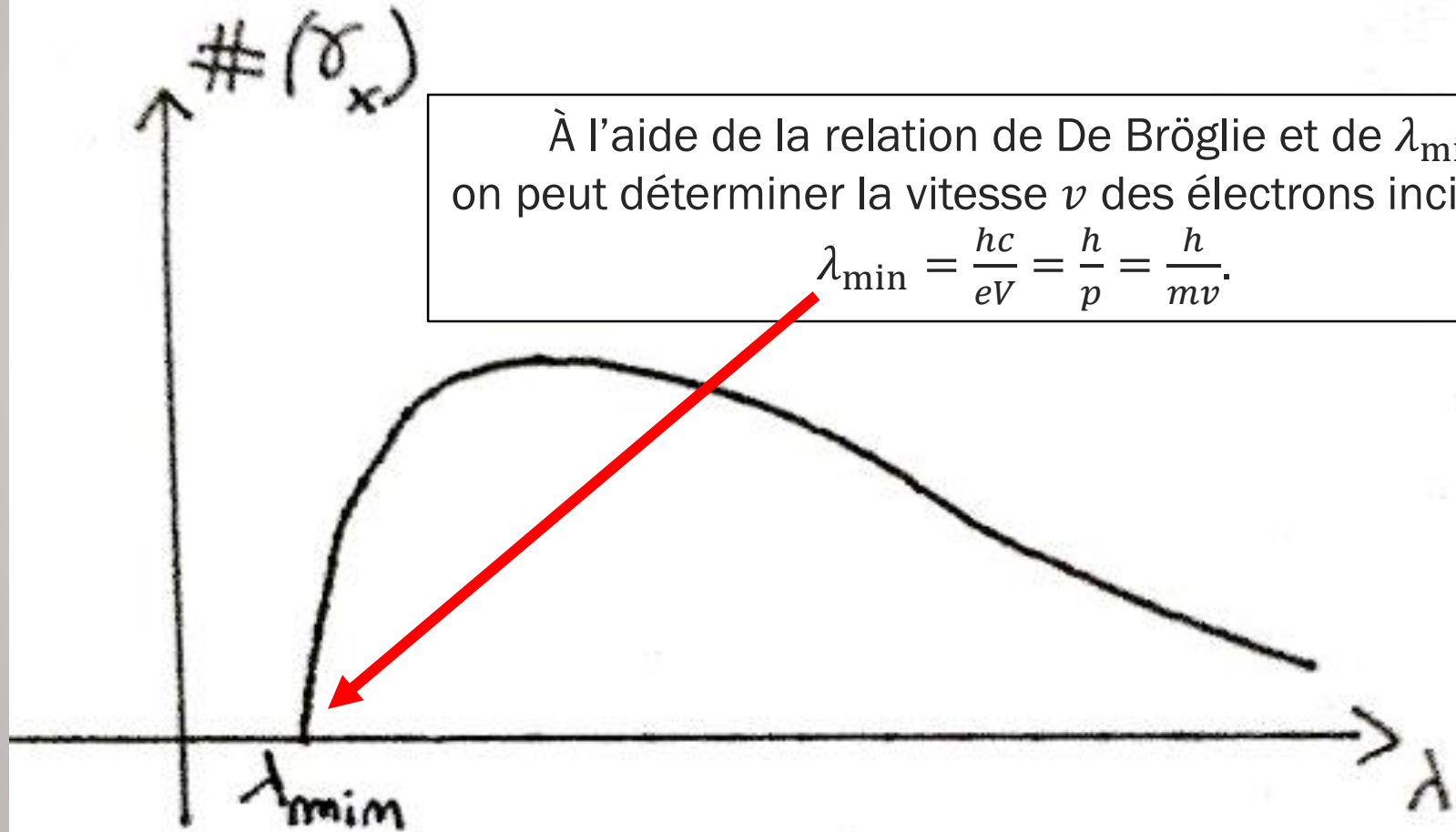
$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{E_{\text{cin}}} = \frac{hc}{eV}.$$

Cette limite **dépend uniquement de la tension d'accélération V entre les électrodes du tube.**



Dans une vision naïve, l'électron incident peut évidemment ne pas être freiné du tout, donc E varie continûment entre 0 et E_{cin} et λ varie continûment entre λ_{\min} et ∞ . On dit que le *Bremsstrahlung* donne lieu à un **spectre continu** (« blanc »).

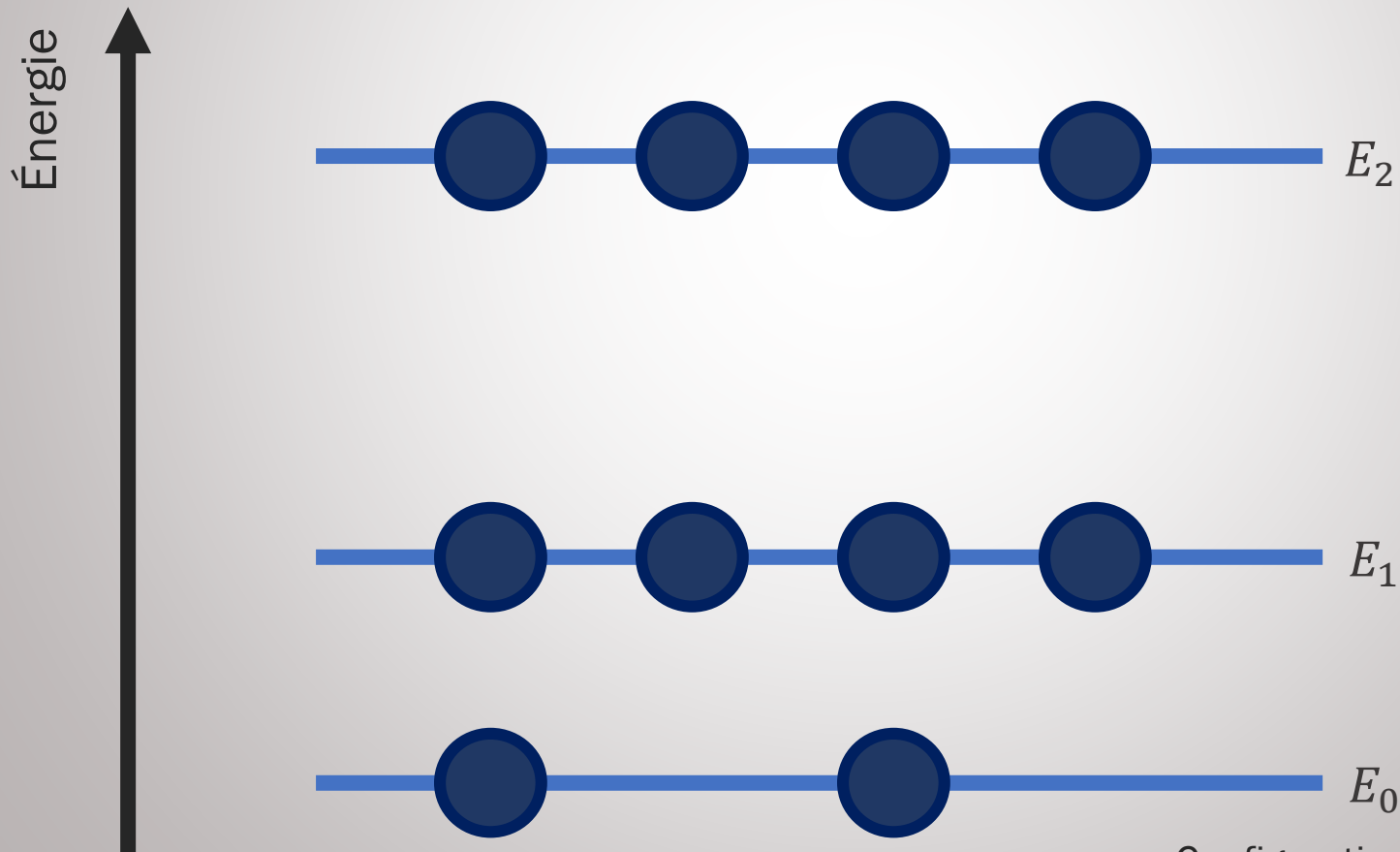
Bremsstrahlung



Le spectre « blanc », de façon schématique.

Rayonnement de fluorescence

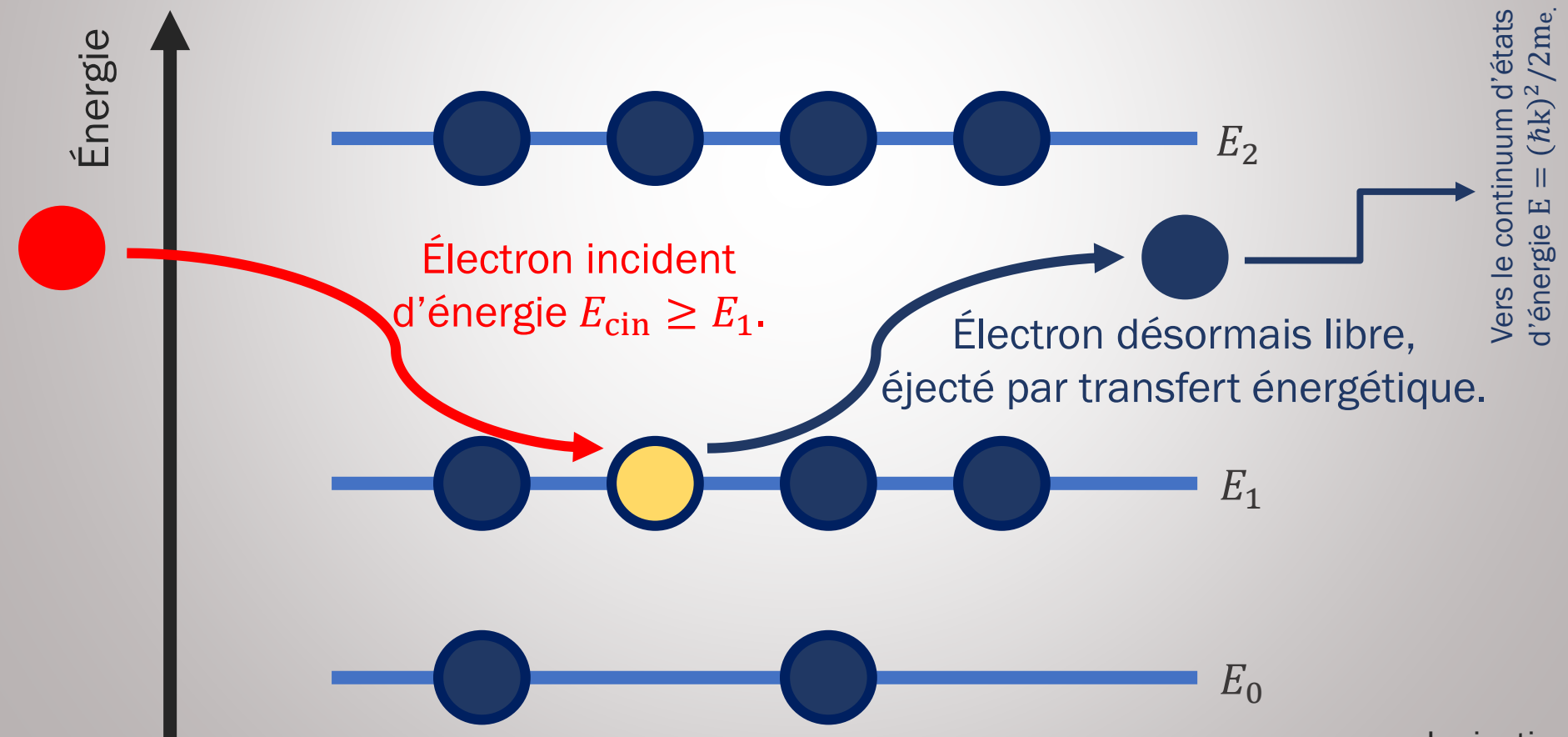
Un électron incident d'énergie E_{cin} peut à priori ioniser un atome de l'anode en expulsant un électron dont l'énergie de liaison est plus petite que E_{cin} , créant ainsi un trou (« place » vacante) sur une couche de la configuration électronique.



Configuration électronique stable.

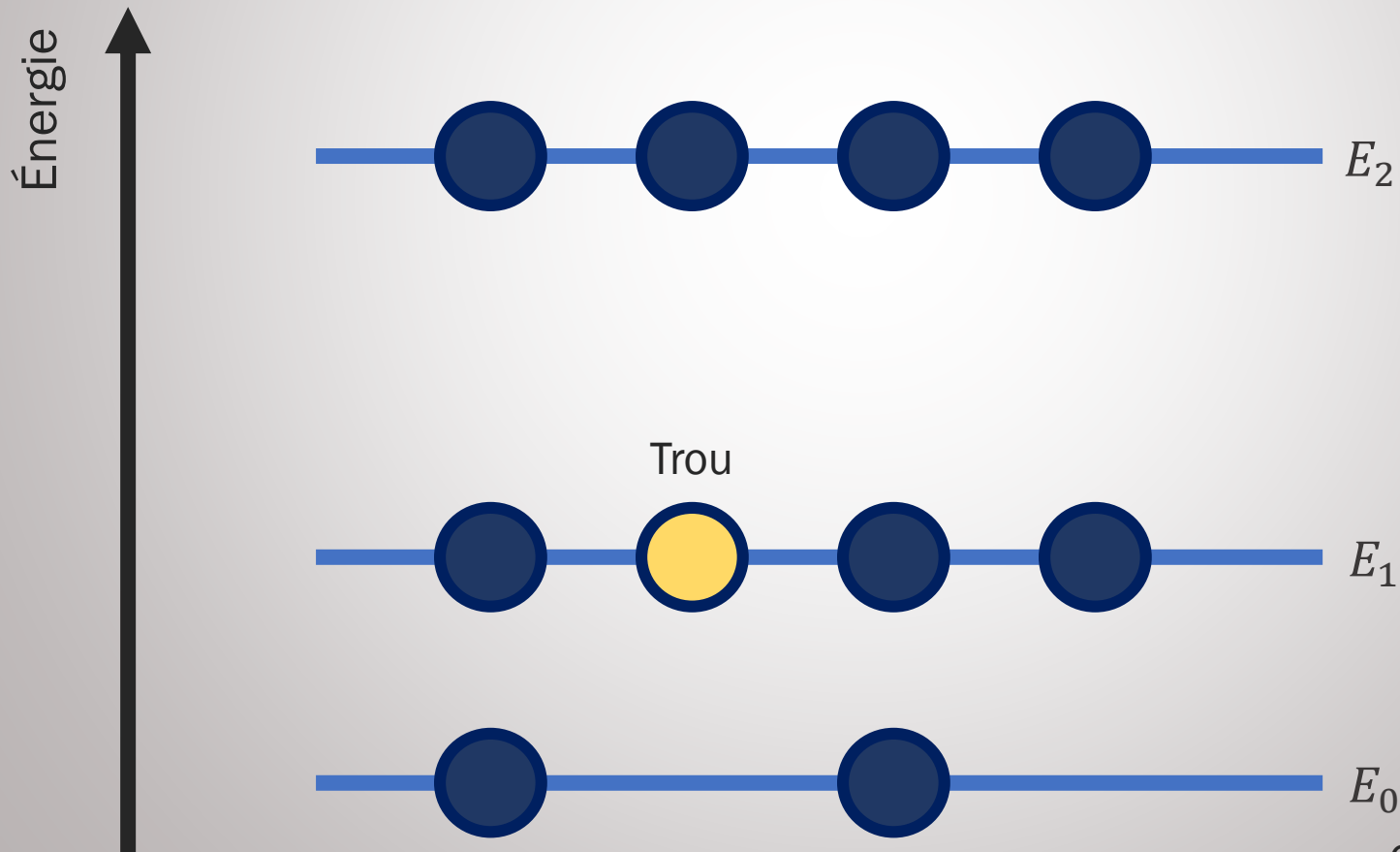
Rayonnement de fluorescence

Un électron incident d'énergie E_{cin} peut à priori ioniser un atome de l'anode en expulsant un électron dont l'énergie de liaison est plus petite que E_{cin} , créant ainsi un trou (« place » vacante) sur une couche de la configuration électronique.



Rayonnement de fluorescence

Un électron incident d'énergie E_{cin} peut à priori ioniser un atome de l'anode en expulsant un électron dont l'énergie de liaison est plus petite que E_{cin} , créant ainsi un trou (« place » vacante) sur une couche de la configuration électronique.

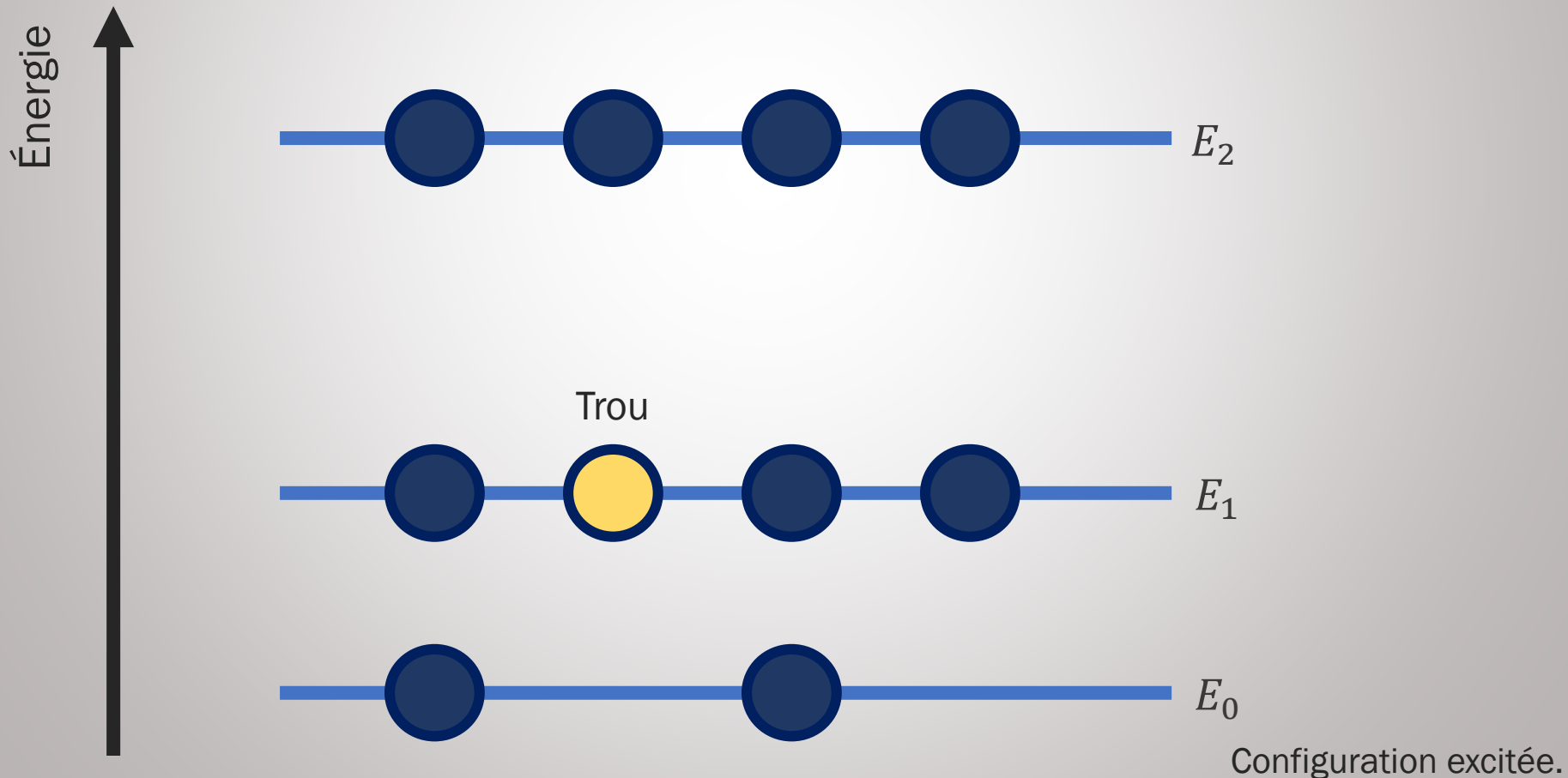


Configuration excitée.

Rayonnement de fluorescence

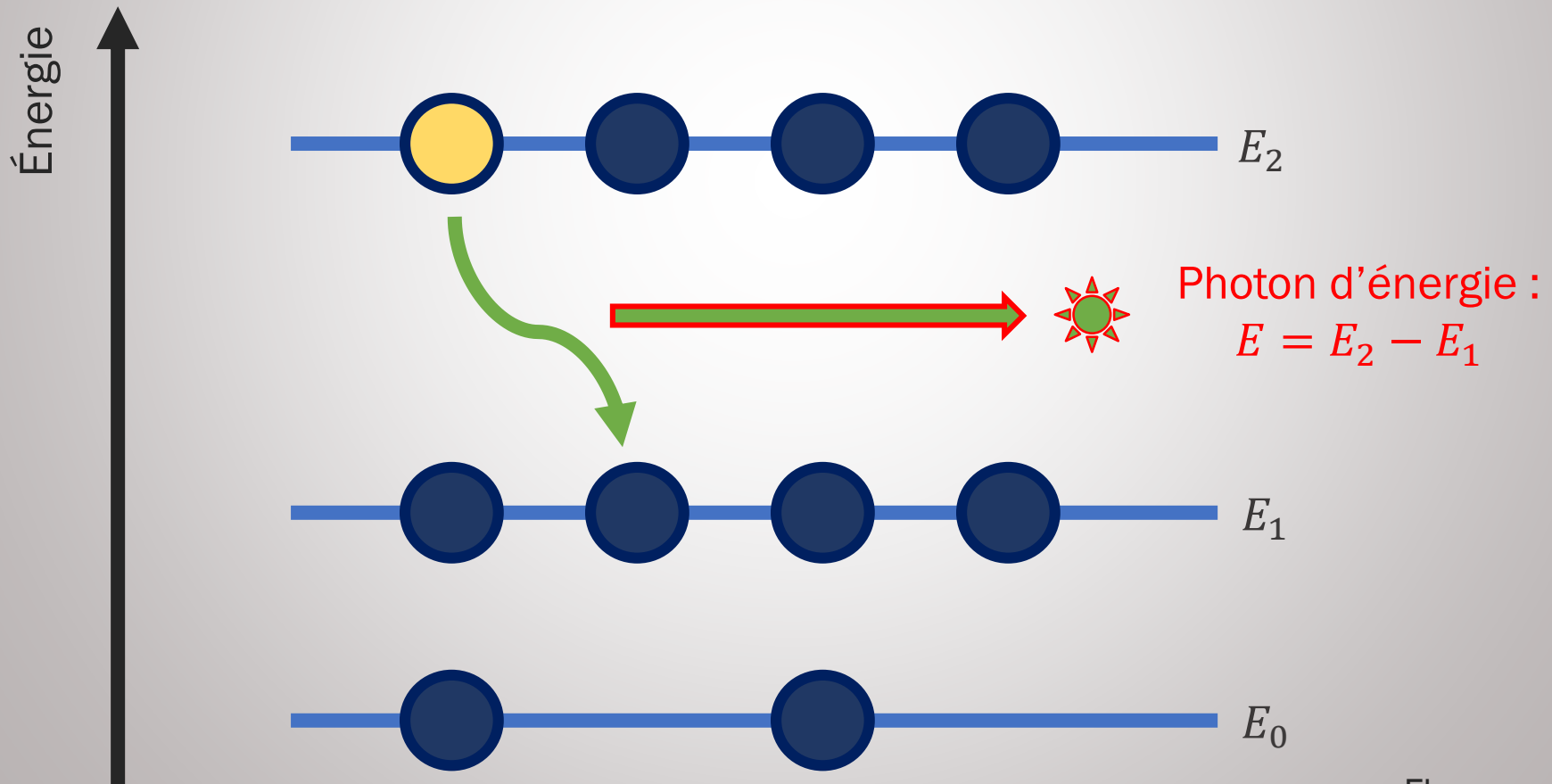
Deux processus peuvent permettre à l'atome de recouvrer une configuration électronique stable : la fluorescence et l'effet Auger.

Nous n'aborderons pas ce dernier.



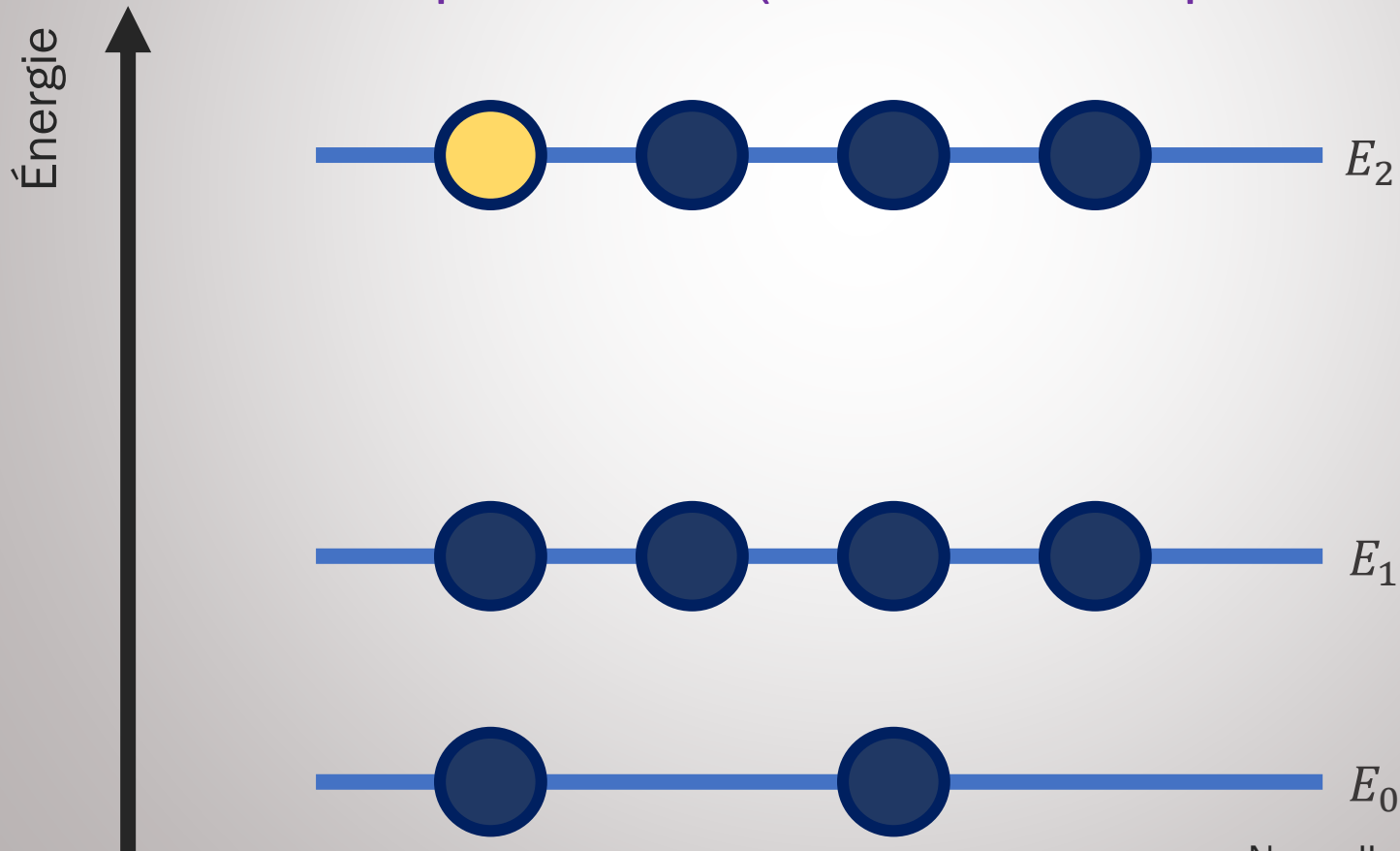
Rayonnement de fluorescence

Fluorescence : le trou est comblé par un électron d'une couche supérieure, dont l'excès d'énergie est émis sous la forme d'un photon.



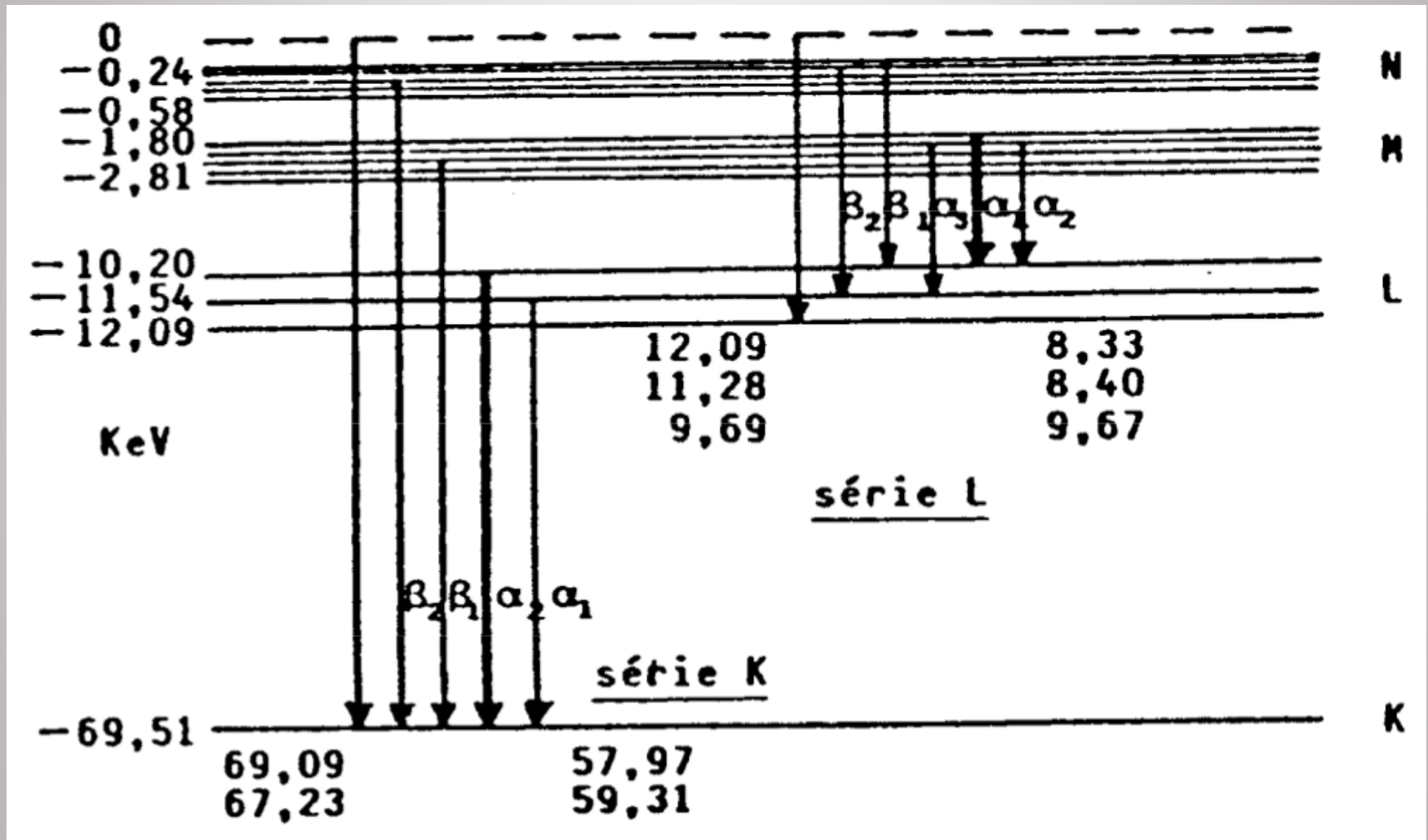
Rayonnement de fluorescence

Les niveaux électroniques sont caractéristiques d'un atome. L'analyse de l'énergie des photons de fluorescence permet donc de remonter à la nature des atomes qui les ont émis. Le rayonnement de fluorescence est à l'origine d'un **spectre de raies, caractéristique de l'anode (contrairement au spectre « blanc »)**.



Nouvelle configuration stable.

Rayonnement de fluorescence



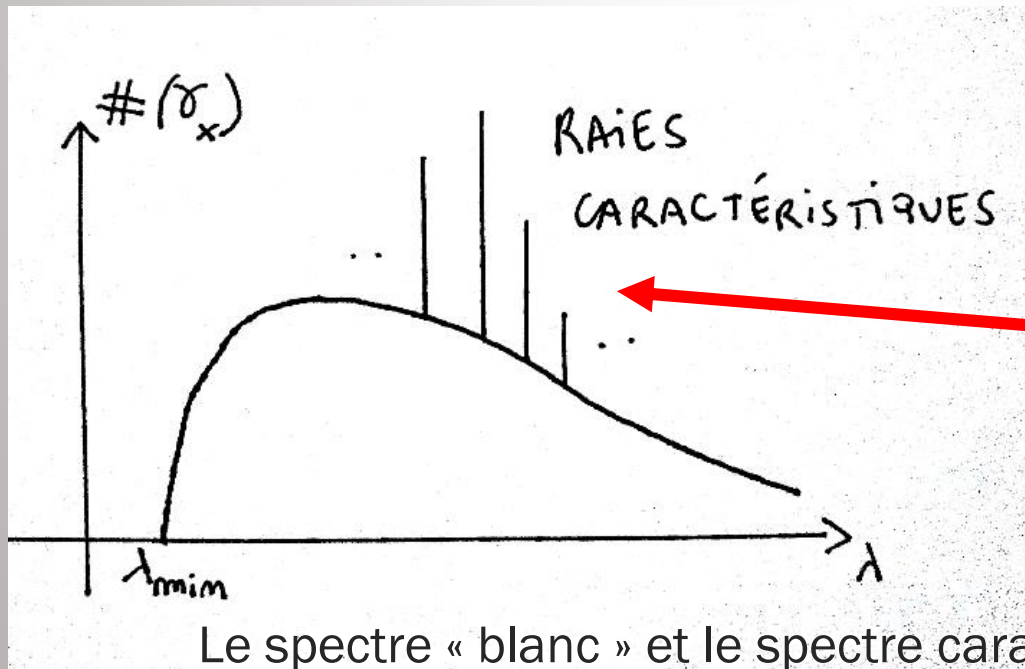
Exemple : les transitions électroniques permises pour le Tungstène (W).

Rayonnement de fluorescence

Notations :

- Raie K si $n_{\text{final}} = 1$, raie L si $n_{\text{final}} = 2$, etc ...
- Raie α si $\Delta n = 1$, raie β si $\Delta n = 2$, etc ...
- On notera **l'ordre de diffraction, suivi du symbole de l'élément, suivi de la nature de la transition. Par exemple : $1\text{WK}\alpha_1$.**

Toutes les transitions électroniques (celles permises par les règles de sélection de Pauli) sont tabulées pour chaque atome de la classification périodique.

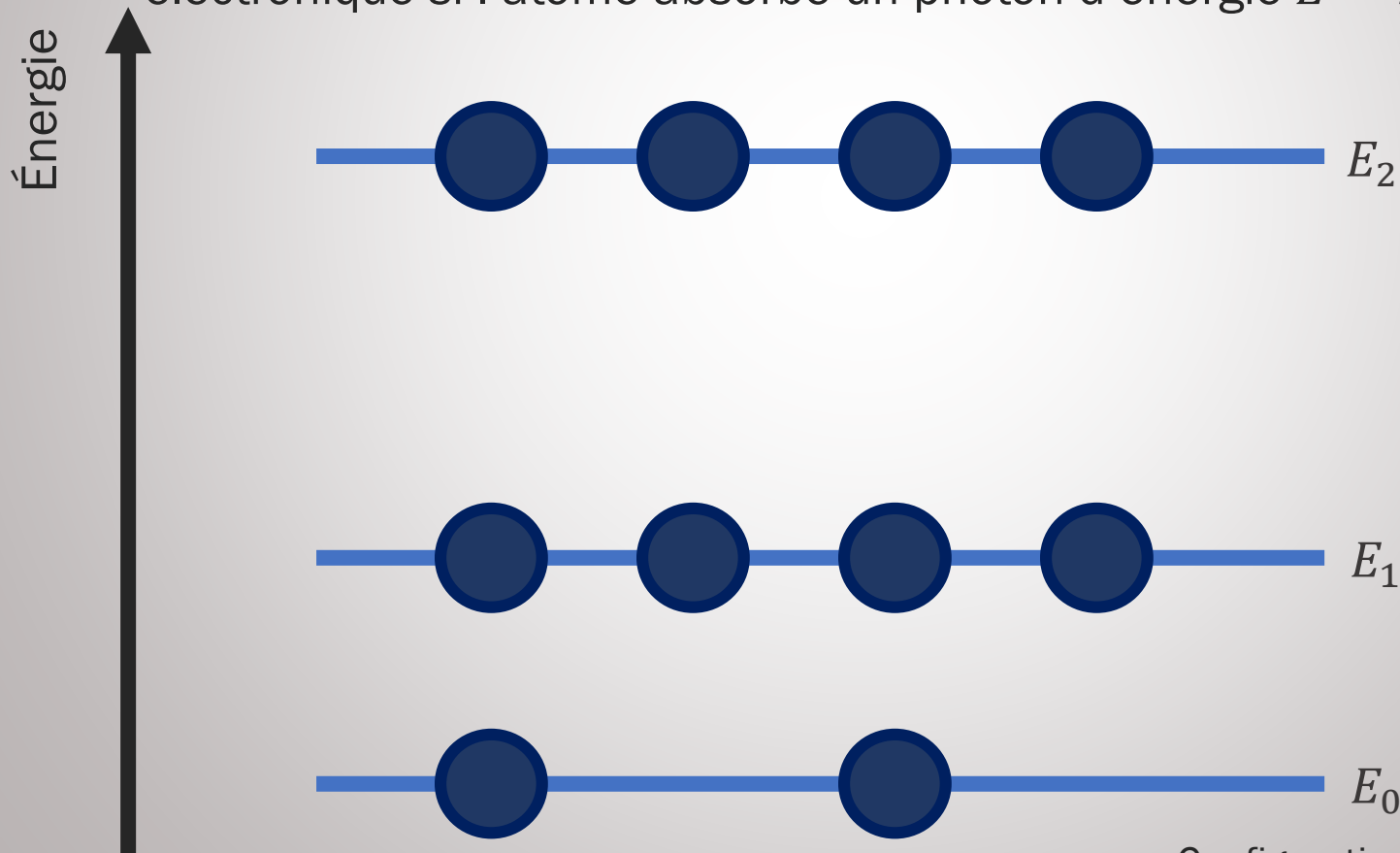


L'indexation des raies caractéristiques à partir des valeurs tabulées permet de déterminer la composition de l'anode.

Le spectre « blanc » et le spectre caractéristique, de façon schématique.

Subtilité : effet photoélectrique et auto-absorption

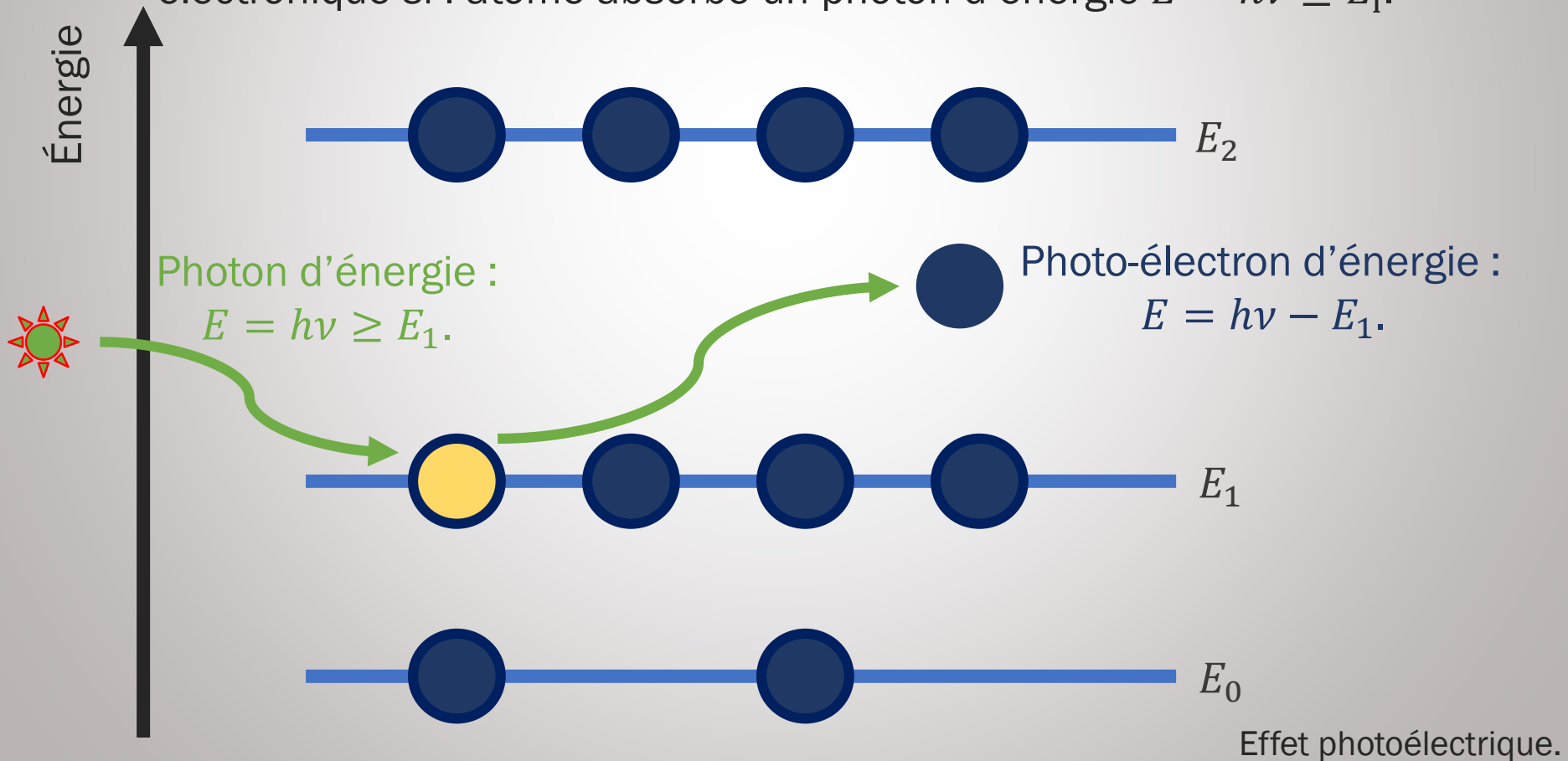
Les atomes de l'anode peuvent être ionisés d'une autre façon que par le transfert énergétique issu d'un électron thermique ! Ils peuvent être ionisés par l'effet photoélectrique. Un électron d'énergie de liaison E_1 peut être éjecté du nuage électronique si l'atome absorbe un photon d'énergie $E = h\nu \geq E_1$.



Configuration électronique stable.

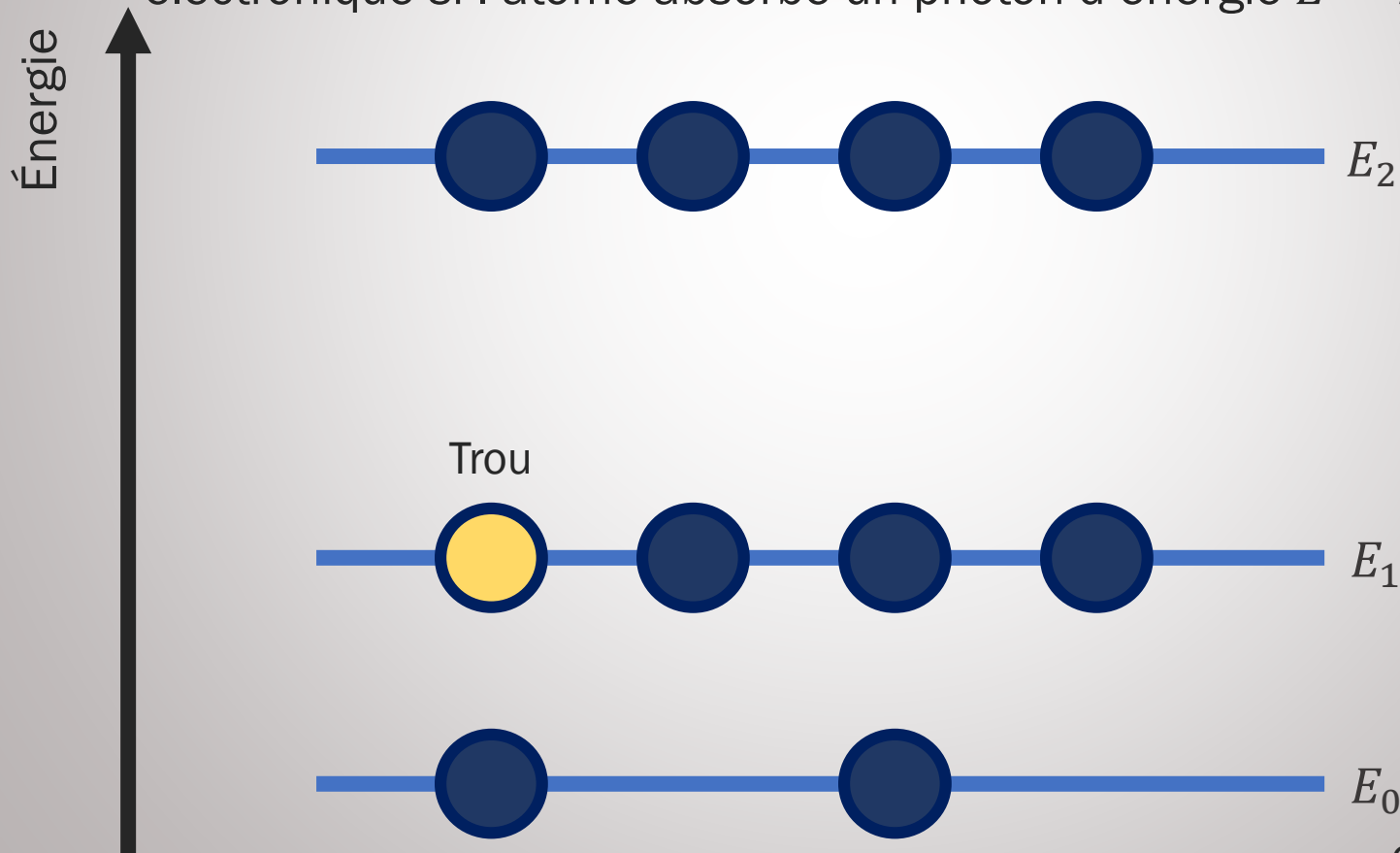
Subtilité : effet photoélectrique et auto-absorption

Les atomes de l'anode peuvent être ionisés d'une autre façon que par le transfert énergétique issu d'un électron thermique ! Ils peuvent être ionisés par l'effet photoélectrique. Un électron d'énergie de liaison E_1 peut être éjecté du nuage électronique si l'atome absorbe un photon d'énergie $E = h\nu \geq E_1$.



Subtilité : effet photoélectrique et auto-absorption

Les atomes de l'anode peuvent être ionisés d'une autre façon que par le transfert énergétique issu d'un électron thermique ! Ils peuvent être ionisés par l'effet photoélectrique. Un électron d'énergie de liaison E_1 peut être éjecté du nuage électronique si l'atome absorbe un photon d'énergie $E = h\nu \geq E_1$.

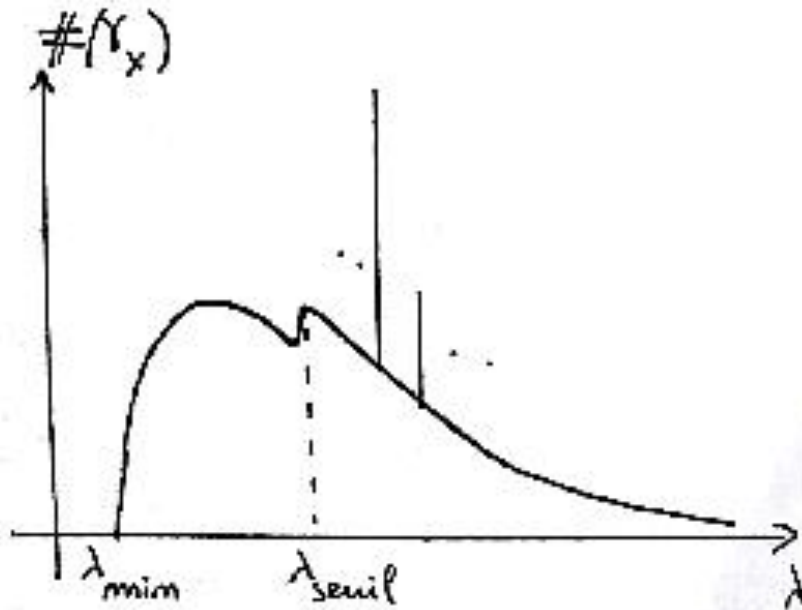


Configuration excitée.

Subtilité : effet photoélectrique et auto-absorption

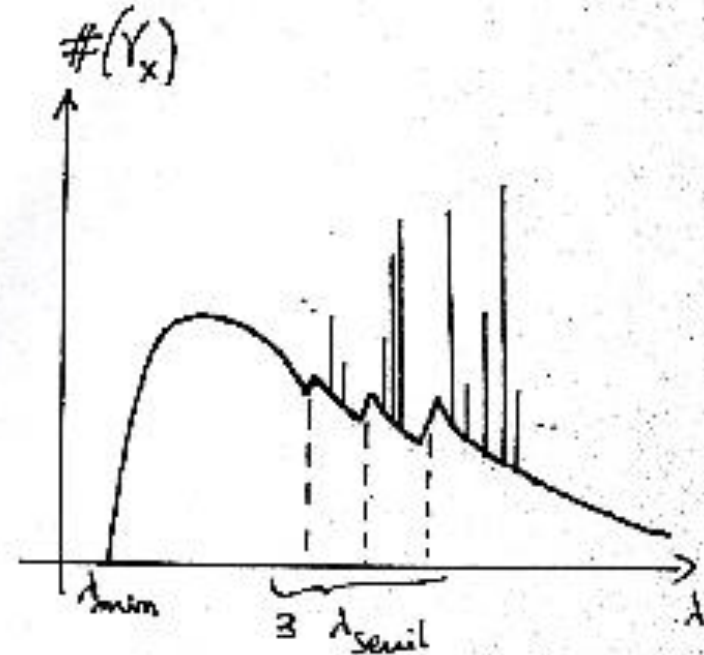
- Dans le tube à RX, les photons les plus énergétiques du rayonnement de freinage pourront donc être absorbés par les atomes de l'anode. Les atomes ainsi ionisés vont pouvoir se désexciter par fluorescence.
- On s'attend donc à avoir un poids spectral supplémentaire (plus d'intensité) pour des énergies supérieures au(x) seuil(s) d'auto-absorption → discontinuité(s) du spectre continu.
- Il y a 1 seuil d'auto-absorption associé à la couche K (1 seule sous-couche), 3 seuils d'auto-absorption associés à la couche L (3 sous-couches), ... → Pour distinguer un « spectre K » d'un « spectre L », il n'y a qu'à compter le nombre de seuils d'auto-absorption.
- Tous les seuils d'auto-absorptions sont tabulés (K ou L) pour chaque élément de la classification périodique.
- L'identification de la nature du spectre d'émission (K ou L) permet de déterminer le constituant principal de l'anode avec le(s) seuil(s), puis de discriminer rapidement les raies caractéristiques qui lui sont associées.

Subtilité : effet photoélectrique et auto-absorption



SPECTRE K^{e}

Les γ issus du freinage ionisent le niveau K.



SPECTRE L^{e}

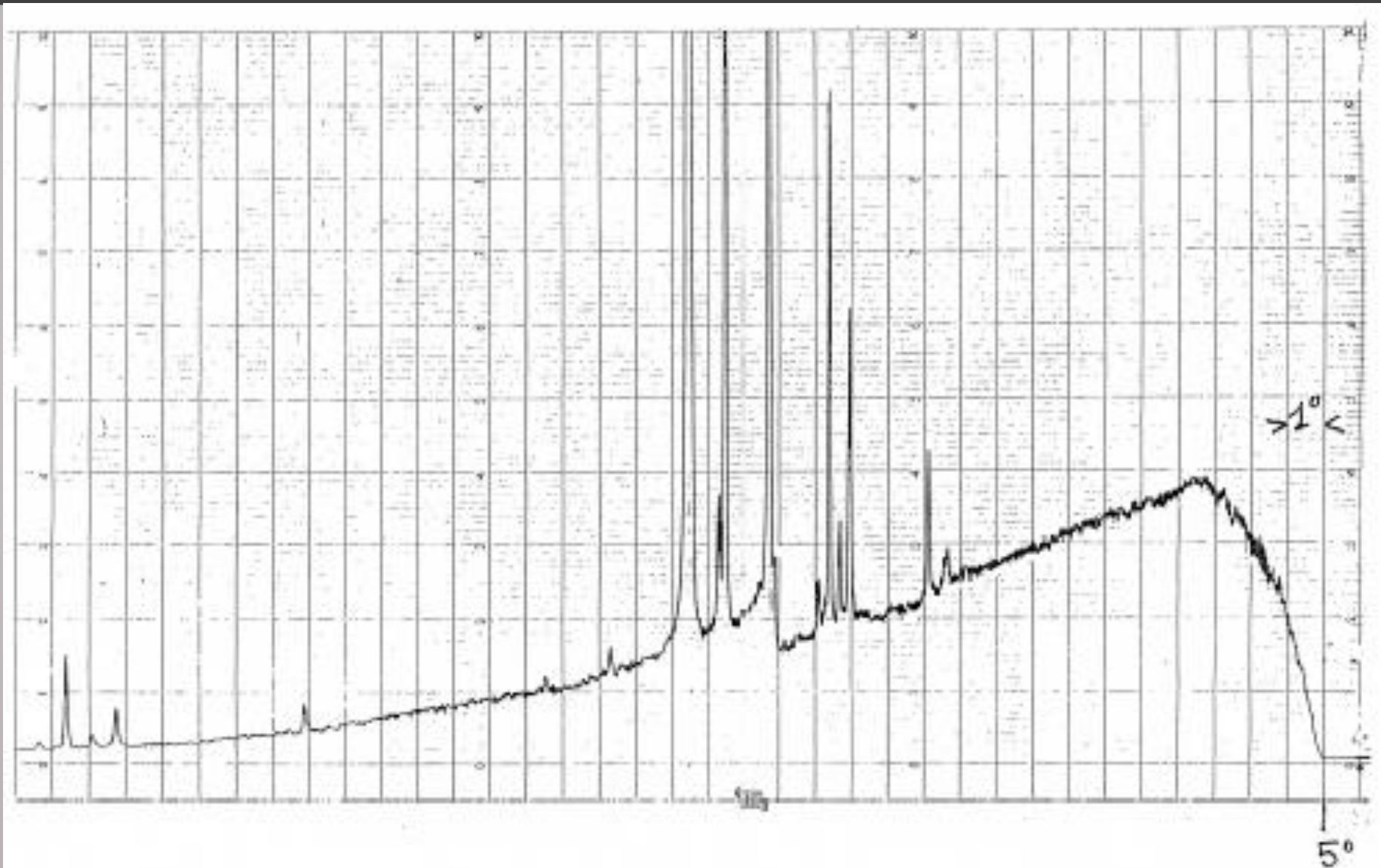
Les γ issus du freinage ionisent le niveau L.

Attention de ne pas identifier un seuil d'auto-absorption comme une raie !

Objectif du TP

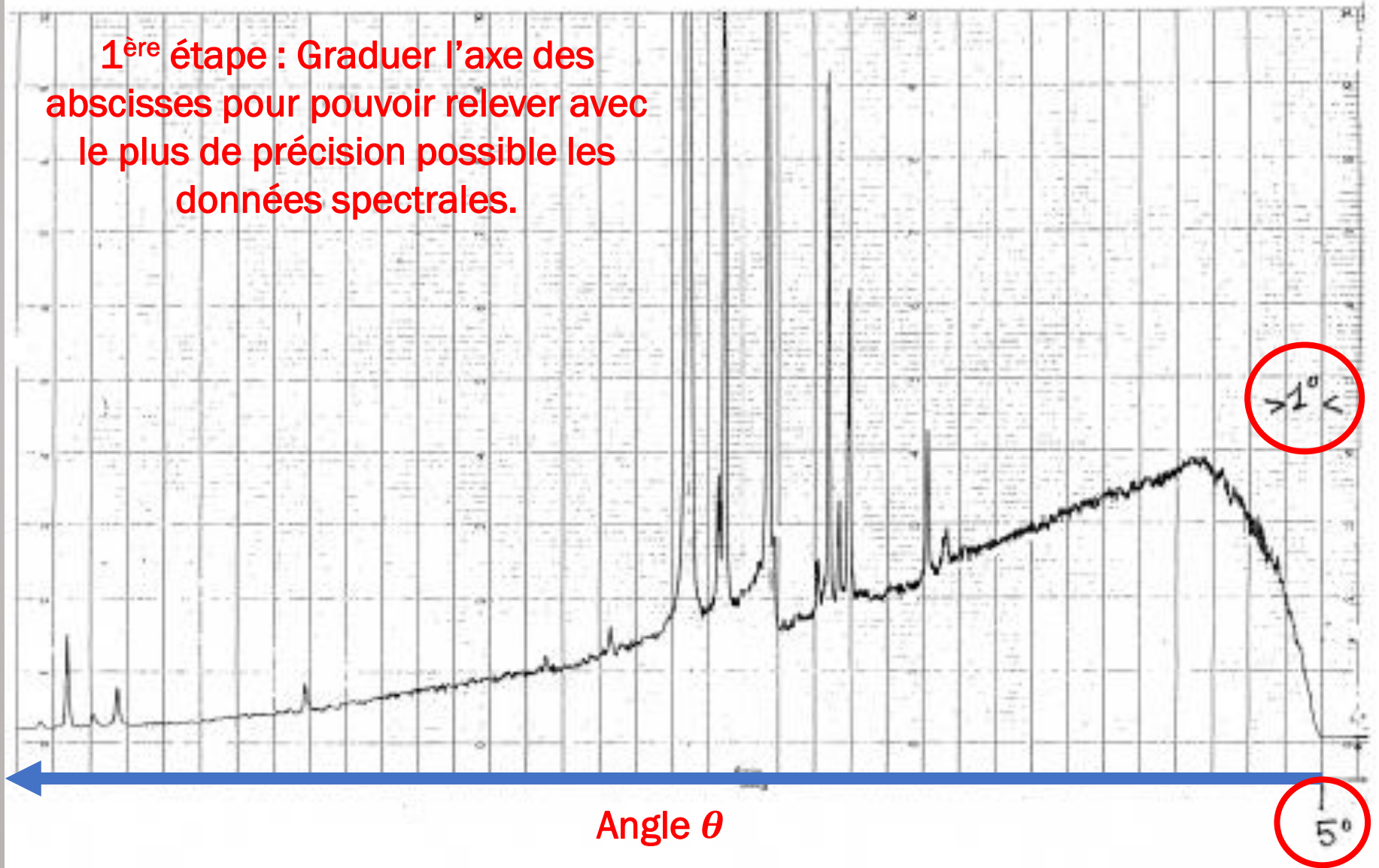
Analyser un spectre d'émission pour identifier tous les constituants de l'anode du tube à RX associé (métal principal et impuretés métalliques).

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »



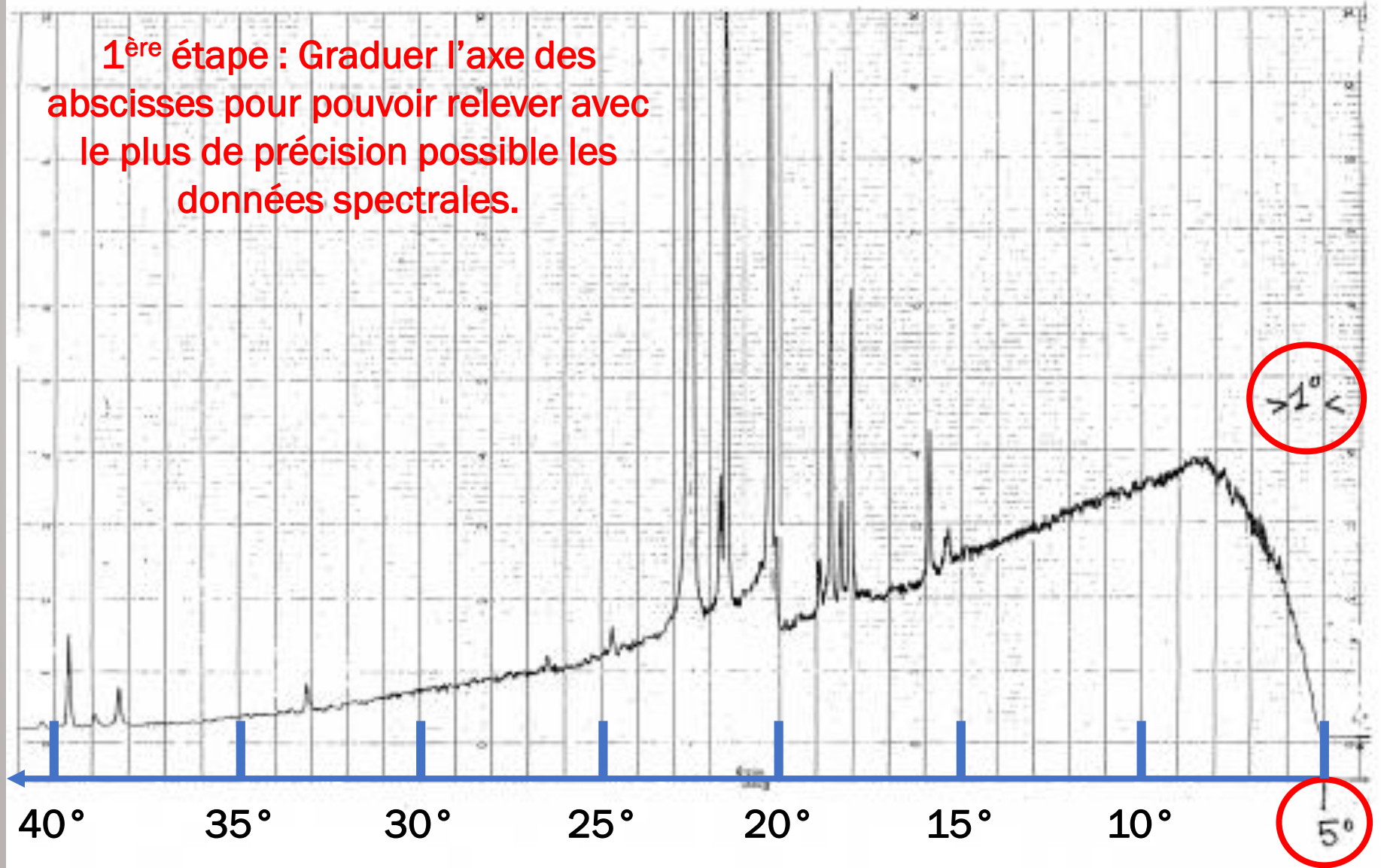
Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

1^{ère} étape : Graduer l'axe des abscisses pour pouvoir relever avec le plus de précision possible les données spectrales.



Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

1^{ère} étape : Graduer l'axe des abscisses pour pouvoir relever avec le plus de précision possible les données spectrales.

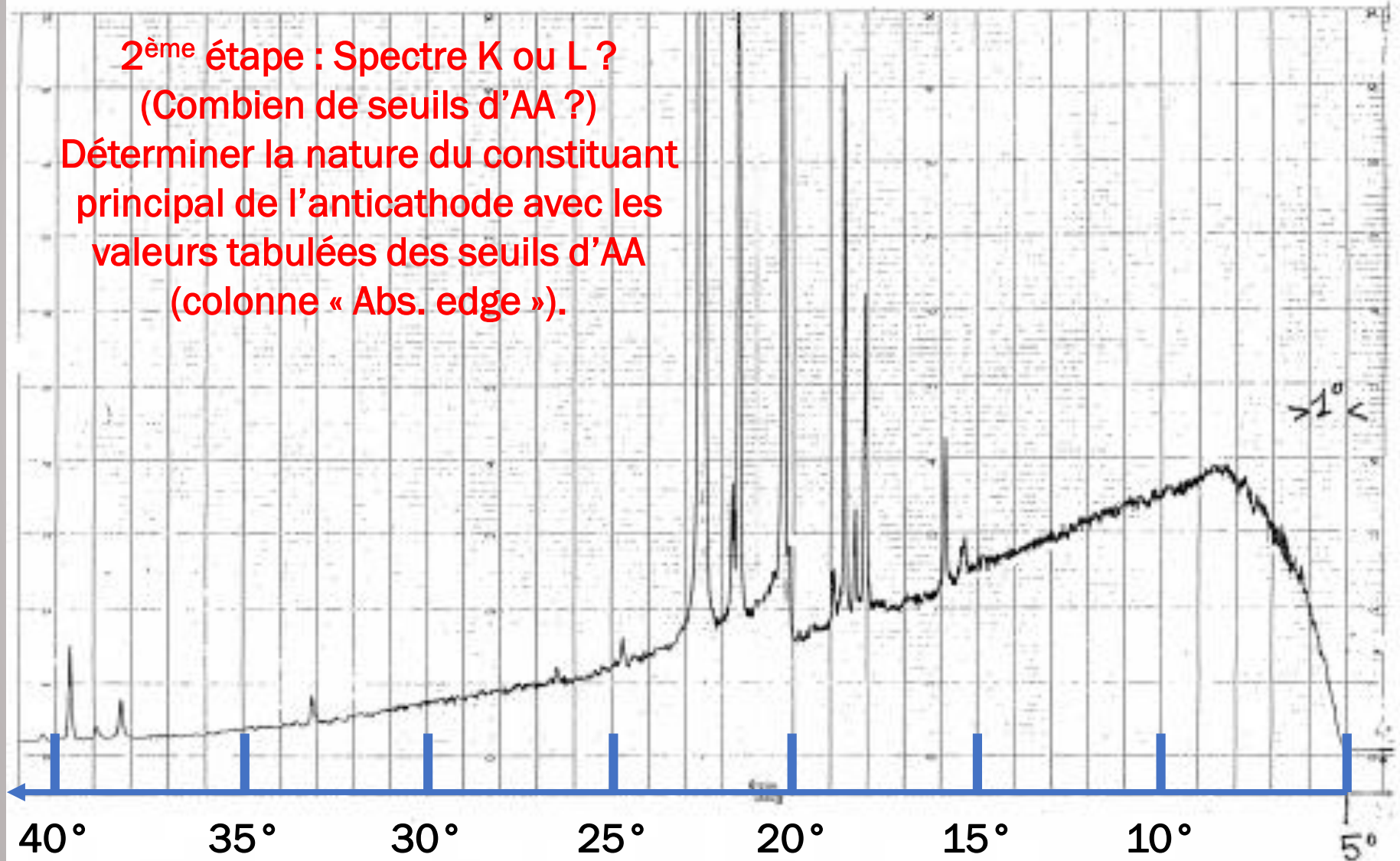


Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

2^{ème} étape : Spectre K ou L ?

(Combien de seuils d'AA ?)

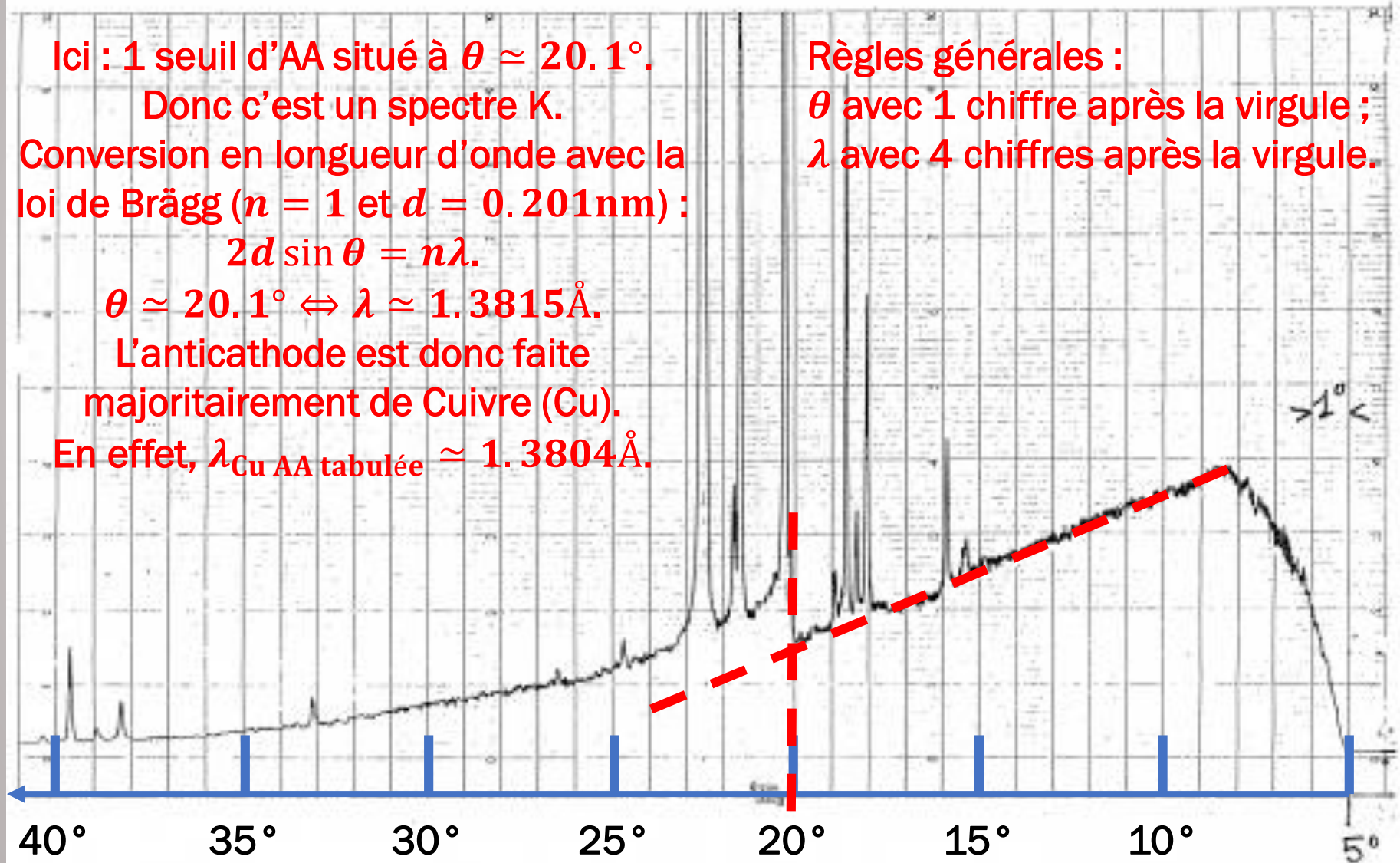
Déterminer la nature du constituant principal de l'anticathode avec les valeurs tabulées des seuils d'AA (colonne « Abs. edge »).



Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

Ici : 1 seuil d'AA situé à $\theta \simeq 20.1^\circ$.
Donc c'est un spectre K.
Conversion en longueur d'onde avec la
loi de Bragg ($n = 1$ et $d = 0.201\text{nm}$) :
 $2d \sin \theta = n\lambda$.
 $\theta \simeq 20.1^\circ \Leftrightarrow \lambda \simeq 1.3815\text{\AA}$.
L'anticathode est donc faite
majoritairement de Cuivre (Cu).
En effet, $\lambda_{\text{Cu AA tabulée}} \simeq 1.3804\text{\AA}$.

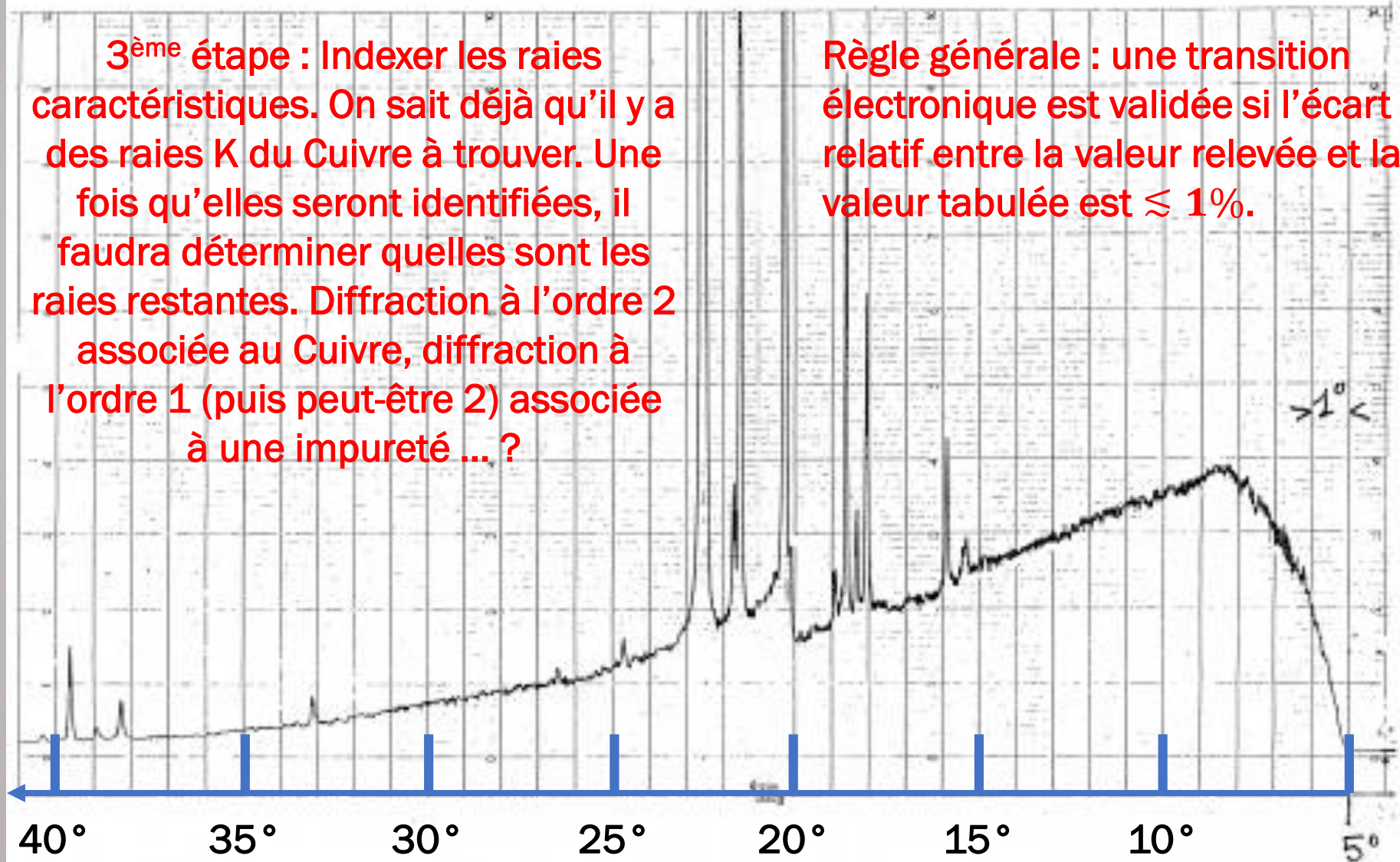
Règles générales :
 θ avec 1 chiffre après la virgule ;
 λ avec 4 chiffres après la virgule.



Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

3^{ème} étape : Indexer les raies caractéristiques. On sait déjà qu'il y a des raies K du Cuivre à trouver. Une fois qu'elles seront identifiées, il faudra déterminer quelles sont les raies restantes. Diffraction à l'ordre 2 associée au Cuivre, diffraction à l'ordre 1 (puis peut-être 2) associée à une impureté ... ?

Règle générale : une transition électronique est validée si l'écart relatif entre la valeur relevée et la valeur tabulée est $\lesssim 1\%$.



Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

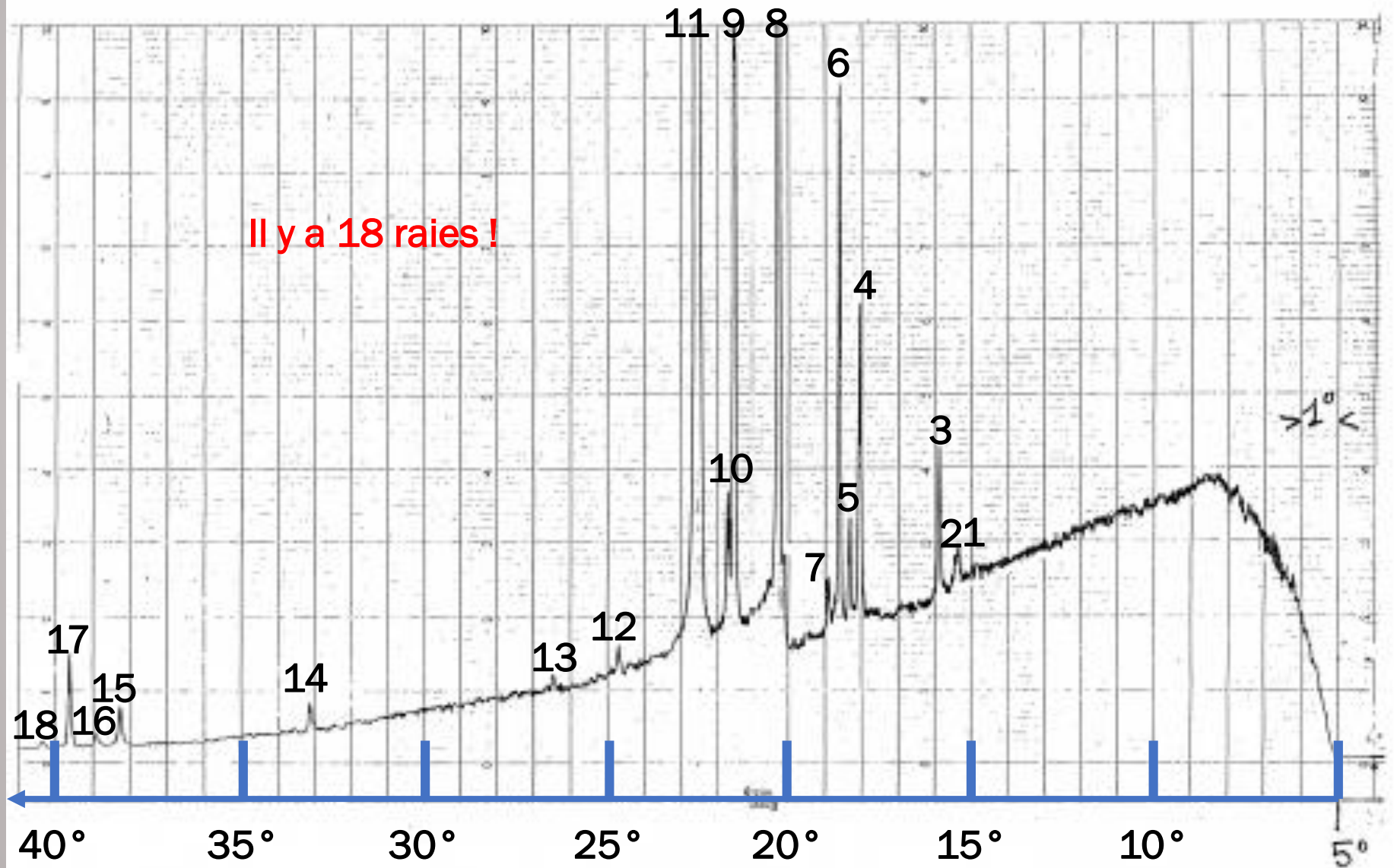
On va donc remplir le tableau suivant, où chaque ligne va correspondre à une raie.
Il faut commencer par compléter les 4 premières colonnes en supposant que la diffraction est d'ordre 1 ($n = 1$).

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif

Mais d'abord, il faut déterminer combien il y a de raies, ce qui est parfois délicat.
Attention, certaines raies peuvent être très proches, d'où la nécessité de relever l'angle de diffraction avec précision !

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

Il y a 18 raies !



Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif
1	1	15.3	1.0608			
2	1	15.4	1.0675			
3	1	15.9	1.1013			
4	1	18	1.2422			
5	1	18.3	1.2622			
6	1	18.6	1.2822			
7	1	18.9	1.3021			
8	1	20.3	1.3947			
9	1	21.6	1.4799			
10	1	21.7	1.4864			
11	1	22.6	1.5449			
12	1	24.7	1.6798			
13	1	26.4	1.7874			
14	1	33.1	2.1953			
15	1	38.3	2.4915			
16	1	38.9	2.5244			
17	1	39.6	2.5624			
18	1	40.4	2.6054			

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif
1	1	15.3	1.0608			
2	1	15.4	1.0675			
3	1	15.9	1.1013			
4	1	18	1.2422			
5	1	18.3	1.2622			
6	1	18.6	1.2822			
7	1	18.9	1.3021			
8	1	20.3	1.3947	1.39217	1CuK β_1	0.18%
9	1	21.6	1.4799			
10	1	21.7	1.4864			
11	1	22.6	1.5449	1.54433/1.54050	1CuK $\alpha_1\alpha_2$	0.03%
12	1	24.7	1.6798			
13	1	26.4	1.7874			
14	1	33.1	2.1953			
15	1	38.3	2.4915			
16	1	38.9	2.5244			
17	1	39.6	2.5624			
18	1	40.4	2.6054			

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

Toutes les raies K associées au Cuivre à l'ordre 1 ont été indexées.

Maintenant, il faut déterminer à quoi correspondent les autres raies. La méthode usuelle veut que l'on commence toujours par la raie inconnue la plus intense, dont on cherche à associer la λ calculée avec une valeur tabulée dans les colonnes « very strong » ou « strong ». Le plus petit écart relatif l'emporte !

Cela peut paraître laborieux mais il faut chercher intelligemment, c'est-à-dire chercher d'abord parmi les métaux les plus courants dans une anode. Penser notamment au Tungstène (W), au Cuivre (Cu), au Cobalt (Co), au Nickel (Ni) ...

Une fois qu'un élément à été identifié à l'ordre $n = 1$, il faut éliminer toutes les raies attribuées à cet élément à l'ordre $n = 1$, et il y aura peut être des raies attribuées à cet élément à l'ordre $n = 2$ (recalculer en conséquence les λ).

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif
1	1	15.3	1.0608			
2	1	15.4	1.0675			
3	1	15.9	1.1013			
4	1	18	1.2422			
5	1	18.3	1.2622			
6	1	18.6	1.2822			
7	1	18.9	1.3021			
8	1	20.3	1.3947	1.39217	1CuK β_1	0.18%
9	1	21.6	1.4799	1.47634	1WL α_1	0.24%
10	1	21.7	1.4864			
11	1	22.6	1.5449	1.54433/1.54050	1CuK $\alpha_1\alpha_2$	0.03%
12	1	24.7	1.6798			
13	1	26.4	1.7874			
14	1	33.1	2.1953			
15	1	38.3	2.4915			
16	1	38.9	2.5244			
17	1	39.6	2.5624			
18	1	40.4	2.6054			

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif
1	1	15.3	1.0608	1.06201	1WL γ_3	0.12%
2	1	15.4	1.0675	1.06803	1WL γ_2	0.05%
3	1	15.9	1.1013	1.09851	1WL γ_1	0.26%
4	1	18	1.2422	1.24451	1WL β_2	0.18%
5	1	18.3	1.2622	1.26247	1WL β_3	0.02%
6	1	18.6	1.2822	1.28175	1WL β_1	0.04%
7	1	18.9	1.3021	1.30141	1WL β_4	0.06%
8	1	20.3	1.3947	1.39217	1CuK β_1	0.18%
9	1	21.6	1.4799	1.47634	1WL α_1	0.24%
10	1	21.7	1.4864	1.48738	1WL α_2	0.07%
11	1	22.6	1.5449	1.54433/1.54050	1CuK $\alpha_1\alpha_2$	0.03%
12	1	24.7	1.6798	1.6784	1WLi	0.08%
13	1	26.4	1.7874			
14	1	33.1	2.1953			
15	1	38.3	2.4915			
16	1	38.9	2.5244			
17	1	39.6	2.5624			
18	1	40.4	2.6054			

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif
1	1	15.3	1.0608	1.06201	1WL γ_3	0.12%
2	1	15.4	1.0675	1.06803	1WL γ_2	0.05%
3	1	15.9	1.1013	1.09851	1WL γ_1	0.26%
4	1	18	1.2422	1.24451	1WL β_2	0.18%
5	1	18.3	1.2622	1.26247	1WL β_3	0.02%
6	1	18.6	1.2822	1.28175	1WL β_1	0.04%
7	1	18.9	1.3021	1.30141	1WL β_4	0.06%
8	1	20.3	1.3947	1.39217	1CuK β_1	0.18%
9	1	21.6	1.4799	1.47634	1WL α_1	0.24%
10	1	21.7	1.4864	1.48738	1WL α_2	0.07%
11	1	22.6	1.5449	1.54433/1.54050	1CuK $\alpha_1\alpha_2$	0.03%
12	1	24.7	1.6798	1.6784	1WLi	0.08%
13	1	26.4	1.7874			
14	2	33.1	1.0977	1.09851	2WL γ_1	0.08%
15	2	38.3	1.2458	1.24451	2WL β_2	0.10%
16	2	38.9	1.2622	1.26247	2WL β_3	0.02%
17	2	39.6	1.2812	1.28175	2WL β_1	0.04%
18	2	40.4	1.3027	1.30141	2WL β_4	0.10%

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

# raie	Ordre de diffraction n	θ mesuré (°)	λ calculée (Å)	λ tabulée (Å)	Indexation	Écart relatif
1	1	15.3	1.0608	1.06201	1WL γ_3	0.12%
2	1	15.4	1.0675	1.06803	1WL γ_2	0.05%
3	1	15.9	1.1013	1.09851	1WL γ_1	0.26%
4	1	18	1.2422	1.24451	1WL β_2	0.18%
5	1	18.3	1.2622	1.26247	1WL β_3	0.02%
6	1	18.6	1.2822	1.28175	1WL β_1	0.04%
7	1	18.9	1.3021	1.30141	1WL β_4	0.06%
8	1	20.3	1.3947	1.39217	1CuK β_1	0.18%
9	1	21.6	1.4799	1.47634	1WL α_1	0.24%
10	1	21.7	1.4864	1.48738	1WL α_2	0.07%
11	1	22.6	1.5449	1.54433/1.54050	1CuK $\alpha_1\alpha_2$	0.03%
12	1	24.7	1.6798	1.6784	1WLi	0.08%
13	1	26.4	1.7874	1.78892	1CoK $\alpha_1\alpha_2$	0.08%
14	2	33.1	1.0977	1.09851	2WL γ_1	0.08%
15	2	38.3	1.2458	1.24451	2WL β_2	0.10%
16	2	38.9	1.2622	1.26247	2WL β_3	0.02%
17	2	39.6	1.2812	1.28175	2WL β_1	0.04%
18	2	40.4	1.3027	1.30141	2WL β_4	0.10%

Exemple commun : le spectre « EMIS 2 »

Conclusion :

L'anticathode est composée majoritairement de Cuivre, avec des impuretés de Tungstène et de Cobalt.

