

ÉTUDE COMPARATIVE DES SPECTRES À RAYONS X OBTENUS PAR BOMBARDEMENT ÉLECTRONIQUE ET PAR FLUORESCENCE

par LÍDIA SALGUEIRO et J. GOMES FERREIRA (*)

(Reçu le 19 Décembre 1953)

Introduction. Les spectres à rayons X peuvent être obtenus en bombardant par un faisceau d'ions ou d'électrons un anticathode quelconque (spectre direct), ou en excitant un diffuseur par des photons (spectre de fluorescence).

Le problème des intensités des raies des spectres L à rayons X obtenus par bombardement cathodique a été déjà abordé par nombreux auteurs [1] à [11]. Par contre, on connaît très peu ce qui concerne les intensités relatives des raies spectrales de fluorescence [12], [13], [14], probablement par le fait que l'obtention des spectres de fluorescence exige des temps d'exposition très longs.

On sait que le rapport des intensités de deux raies de fréquences ν_{ab} et ν_{rs} , d'un spectre à rayons X, correspondantes aux transitions $a \rightarrow b$ et $r \rightarrow s$, peut être donné par l'expression :

$$\frac{I_{ab}}{I_{rs}} = \frac{\nu_{ab} n_a \Gamma_{ab}^R (\Gamma_r^R + \Gamma_r^A)}{\nu_{rs} n_r \Gamma_{rs}^R (\Gamma_a^R + \Gamma_a^A)}$$

Γ_a^R, Γ_r^R et Γ_a^A, Γ_r^A sont respectivement les largeurs des états a et r , pour des transitions radiatives et Auger; Γ_{ab}^R et Γ_{rs}^R , sont les largeurs des raies $a \rightarrow b$ et $r \rightarrow s$, n_a et n_r sont les nombres d'atomes ionisés aux niveaux a et r .

D'autre part,

$$\Gamma_{ab}^R = \frac{h}{2\pi} p_{ab}^R \quad \text{et} \quad \Gamma_{rs}^R = \frac{h}{2\pi} p_{rs}^R,$$

où p_{ab}^R et p_{rs}^R sont les probabilités des transitions $a \rightarrow b$ et $r \rightarrow s$ avec émission de radiation.

* Boursier de l'«Instituto de Alta Cultura».

Par conséquent, le rapport des intensités de deux raies du même niveau initial est

$$\frac{I_{ab}}{I_{ac}} = \frac{\nu_{ab} p_{ab}^R}{\nu_{ac} p_{ac}^R}$$

Lorsque les fréquences des raies sont peu différentes on a :

$$\frac{I_{ab}}{I_{ac}} = \frac{p_{ab}^R}{p_{ac}^R}$$

On voit, par conséquent, que le rapport des intensités de deux raies de fréquences peu différentes, est indépendant des transitions Auger et dépend exclusivement des probabilités de transition.

On sait que ces probabilités dépendent des facteurs intra-atomiques et extra-atomiques. Les premiers agissent de la même façon dans les deux processus d'excitation mais il n'en est pas ainsi pour les seconds, c'est-à-dire, ils ne sont pas les mêmes lorsqu'on excite un spectre par bombardement cathodique ou par fluorescence. En effet, les atomes d'un anticathode qui se trouvent dans un état métastable, ou, d'une façon générale, dans un état de vie moyenne longue, peuvent être frappés par les électrons du faisceau excitant, avant même de se réaliser la transition électronique correspondante, et alors, celle-ci est irréalisable.

Les électrons obtenus par effet photoélectrique des rayons X dans l'anticathode, agissent d'une façon semblable aux électrons du faisceau cathodique bombardeant.

Or, dans les cas où il n'y a pas d'anticathode mais plutôt diffuseur (spectres de fluorescence) il n'y a pas de faisceau cathodique excitateur et l'effet photoélectrique dans le diffuseur est beaucoup moins intense que dans l'anticathode (cas précédent), parce que la densité de radiation est, en général, beaucoup plus grande dans l'anticathode que dans le diffuseur. Par conséquent, on peut penser, que pendant la vie moyenne d'un état de grande vie moyenne, la probabilité de choc entre électrons et atomes est plus petite dans les spectres de fluorescence.

Enfin, on peut dire, que toutes les conditions physiques agissent de tel façon, qu'on peut s'attendre, que les raies qui correspondent à des transitions de grande vie moyenne seraient plus intenses dans les spectres de fluorescence que dans les spectres de rayons X obtenus par bombardement cathodique.

Comme la vie moyenne d'un niveau dont la largeur est Γ_a est $\frac{1}{2\pi\Gamma_a}$, les raies moins larges doivent se présenter dans les spectres

de fluorescence avec une intensité plus grande que dans les spectres de bombardement cathodique.

Il s'agirait, dans le domaine des spectres de rayons X, d'un fait semblable à celui bien connu des nébuleuses [15] où on observe des raies interdites par les principes de sélection, correspondant à des atomes dans des états métastables.

Parmi les travaux expérimentaux réalisés sur les spectres de fluorescence seul HIRST et ALEXANDER ont abordé le problème des intensités des raies appartenant à un même niveau initialement ionisé, dans les spectres de bombardement cathodique et de fluorescence.

Ces auteurs ont déterminé les intensités relatives de deux raies dans les spectres du tungstène, thalium et uranium, pour des valeurs différentes de la tension de fonctionnement du tube à rayons X ou de la fréquence de la radiation excitatrice.

Dans leur travail, les auteurs, ont fait une étude comparative des rapports des intensités des raies de même niveau initialement ionisé α_2/α_1 , β_2/α_2 , β_2/α_1 et ils n'ont pas rencontré des différences, dans les spectres obtenus par les deux processus d'excitation.

Nous nous proposons alors d'étudier les rapports $\alpha_1 : \alpha_2 : l$ (niveau initial L_{III}), β_5/β_6 (niveau initial L_{III}) et β_3/β_4 (niveau initial L_I). Les raies β_6 et β_5 ont des largeurs très différentes et la raie l est beaucoup plus large que les raies α_1 et α_2 .

Dispositif expérimental. Pour obtenir les spectres excités par bombardement cathodique (spectres directs), nous avons employé une installation déjà décrite [16], dont le tube à rayons X, du type SHEARER était d'anticathode démontable.

Les spectrogrammes ont été obtenus sous la tension de 35 kV, partiellement rectifiée par une soupape, et le courant de 1,0 mA, conditions dans lesquelles le régime de fonctionnement du tube était le plus stable. Dans ces conditions on obtenait des spectres dans des temps de pose de l'ordre d'une heure. Il aurait été indiqué d'employer un tube à rayons X à très forte intensité (de l'ordre de 1 A et anticathode rotative), mais nous n'avons pas pu disposer d'un tel tube.

Pour obtenir les spectres de fluorescence, nous avons employé une installation à rayons X, Philips, modèle industriel, dont le tube du type COOLIDGE était muni d'un anticathode de cuivre. Ce tube était refroidi par un courant d'eau, contrôlé automatiquement, ce qui nous a permis d'avoir l'installation en marche pendant plusieurs heures, sans avoir besoin de la couper. Ces spectres ont été obtenus sous une tension de 35 kV, rectifiée, et un courant de 15 mA. Un courant de cette intensité

nous a permis de réduire considérablement les temps d'exposition ; ceux-ci furent, au maximum, d'environ 100 h. La radiation excitatrice était celle qui correspondait au spectre continu du cuivre ; en effet, aux raies du spectre K du cuivre, correspondent des énergies inférieures à l'énergie d'extraction des électrons du niveau L, des éléments employés comme diffuseurs (plomb et bismuth).

En outre, la tension employée était toujours insuffisante pour produire effet photoélectrique K dans les diffuseurs. Enfin, nous pouvons dire, que le faisceau heterocromatique excitateur, se composait de radiations de fréquences f_i tels que : $W_L < hf_i < W_K$.

Les positions relatives de la source de rayons X, du diffuseur et du spectrographe, dans le dispositif expérimental pour obtenir les spectres de fluorescence, sont indiquées dans le schéma suivant.

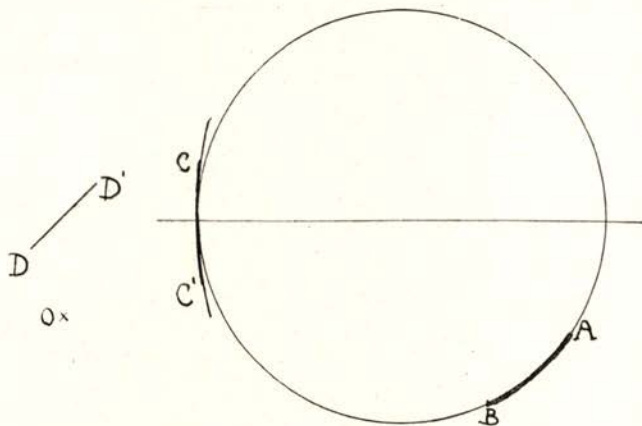


Fig. 1 — $O \rightarrow$ source à rayons X ; $DD' \rightarrow$ diffuseur ; $CC' \rightarrow$ cristal ; $AB \rightarrow$ chassis

Nous avons utilisé un spectrographe CAUCHOIS (méthode du cristal courbé), de 20 cm de rayon, muni d'un cristal de mica. Comme détecteur nous avons employé film Ilfex à rayons X sans écran renforteur.

Presque tous les clichés ont été développés à une température voisine de 4°C ; on réussit de cette façon, à avoir une plus grande finesse du grain du film et aussi une réduction sensible de son voile général. Les temps de révélation étaient compris entre 45 et 60 minutes selon la température du bain développeur.

Résultats. Les intensités des raies de chaque spectrogramme ont été déterminées utilisant un microphotomètre enregistreur BOUTY, de la «Junta das Missões e Investigações Coloniais» et, pour une plus grande précision, le microdensitomètre enregistreur VASSY, du Laboratoire

Curie. Dans ce dernier microphotomètre on obtient directement l'enregistrement de la courbe de variation de la densité optique du cliché en fonction de la fréquence.

Nous avons vérifié que dans nos clichés il y avait proportionnalité entre les densités et les doses ; ainsi, si nous représentons par A et A' les aires des surfaces définies par l'axe des abscisses et les courbes correspondantes à deux raies quelconques, la relation A/A' nous donne l'intensité relative d'une des raies par rapport à l'autre.

Dans le microphotomètre BOUTY, pour obtenir la courbe de variation de la densité optique en fonction de la fréquence, on a besoin de faire sur le même microphotogramme l'enregistrement correspondant aux raies du spectrogramme et au coin microphotométrique dans les limites de noircissement nécessaires aux déterminations. Ce dernier microphotomètre est donc moins rigoureux que le précédent et ne donne pas une grande précision pour les raies faibles.

Dans les tables I et II nous montrons les résultats obtenus par les deux méthodes d'excitation :

Table I

Raies	Niveau initial	Plomb		Bismuth	
		I	II	I	II
α_1	L_{III}	100	100	100	100
α_2	L_{III}	12	9,9	13,5	12
l	L_{III}	6,8	6,3	6,2	5,7

Table II

Raies	Niveau initial	Plomb		Bismuth	
		I	II	I	II
β_5	L_{III}	4,8	5,5	5,6	5,8
β_3	L_I	6,5	8,1	6,7	7,7
β_4	L_I	5,0	6,5	4,4	5,8
β_6	L_{III}	3,3	4,3	3,5	4,3
$\beta_{1,2}$	$L_{II,III}$	100	100	100	100

I — Intensités correspondantes au spectre excité par bombardement cathodique.

II — Intensités des raies excités par photons.

La dispersion du spectrographe ne nous permettait pas séparer les raies β_1 et β_2 du bismuth.

Nous indiquons dans la table III les rapports des intensités des raies du même niveau initial obtenus à partir des tables I et II.

Table III

	Plomb		Bismuth	
	I	II	I	II
α_1/α_2	8,3	10,0	7,4	8,3
α_1/l	14,7	15,8	16,1	17,5
β_3/β_4	1,3	1,2	1,5	1,3
β_5/β_6	1,4	1,3	1,7	1,4

Dans les tables précédentes on peut voir qu'il y a une petite différence dans les rapports des intensités; cependant cette différence ne nous permet pas d'assurer qu'il existe une variation des intensités des raies appartenant à un même niveau initial, dans les deux processus d'excitation. En effet, il y a toujours une certaine incertitude dans la détermination de l'allure de la courbe d'enregistrement microphotométrique d'une raie quelconque, ce qui peut être la cause des différences dans les intensités des raies étudiées. Quoique les probabilités de transition soient sûrement différentes dans les deux processus d'excitation et dans les conditions expérimentales de notre travail, nous n'avons pas observé, aussi, des raies interdites par les principes de sélection, dans nos clichés de fluorescence.

Ceci nous montre que pour détecter une variation dans les intensités des raies on aurait besoin, pour les spectres de fluorescence, des conditions expérimentales, telles que les collisions entre les électrons et les atomes fussent encore moins nombreuses (dans notre dispositif expérimental les temps d'exposition seraient alors prohibitifs), où travailler avec un tube à intensité électronique 100 à 1000 fois supérieure à celle que nous avons utilisé. C'est-à-dire, tandis que le rapport entre les temps de pose pour l'obtention de spectres par les deux méthodes a été de l'ordre de 100 on devrait chercher à augmenter ce rapport jusqu'à 10^4 ou 10^5 .



Fig. 2 — Spectrogramme des raies L du bismuth (spectre de fluorescence).

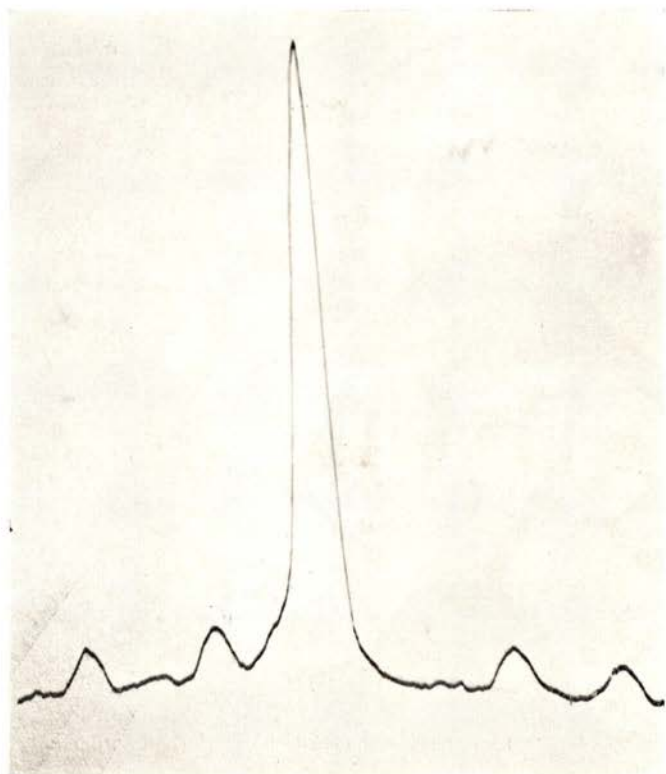


Fig. 3 — Microphotogramme des raies $L\beta$ du plomb (bombardement cathodique).



Fig. 4 — Spectrogramme des raies L du bismuth, obtenu par bombardement cathodique.

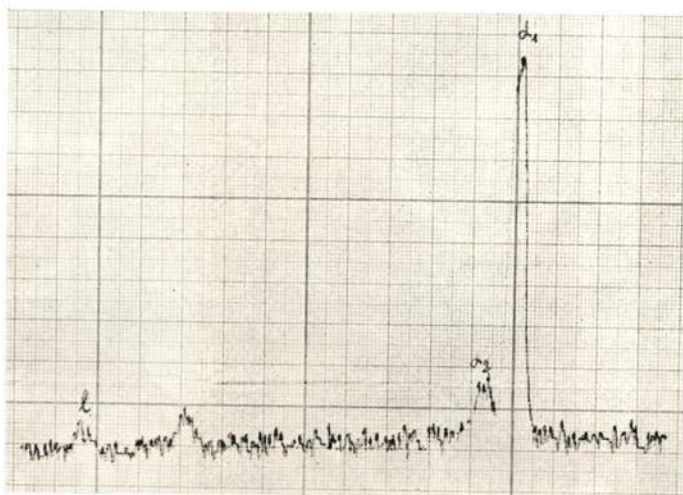


Fig. 5—Microphotogramme des raies α_1, α_2, l du bismuth (bombardement cathodique).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DUANE et R. A. PATTERSON, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **6**, 509, 1920.
- [2] S. K. ALLISON et H. ARMSTRONG, *Phys. Rev. (2)*, **26**, 714, 1925.
- [3] A. JÖNSON, *Z. Physik*, **36**, 426, 1926.
- [4] Y. NISHINA et B. B. RAY *Nature*, **117**, 120, 1926.
- [5] S. K. ALLISON, *Phys. Rev.* **31**, 916, 1928.
- [6] S. K. ALLISON, *Phys. Rev.* **32**, 1, 1928.
- [7] V. HICKS, *Phys. Rev.* **36**, 1273, 1930.
- [8] V. J. ANDREW, *Phys. Rev.* **42**, 591, 1932.
- [9] T. H. WILLIAMS, *Phys. Rev.* **45**, 71, 1934.
- [10] K. LAGEN, *Physica*, **6**, 27, 1939.
- [11] Y. COOPER, *Phys. Rev.* **61**, 234, 1942.
- [12] H. W. SKINNER, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **22**, 379, 1924.
- [13] HEVESY and ALEXANDER, *Nature*, **129**, 315, 1932.
- [14] HIRST and ALEXANDER, *Phil. Mag.* **19**, 918, 1935.
- [15] H. S. JONES, *Endeavour*, *IV*, **13**, 35, 1945.
- [16] M. VALADARES et F. MENDES, *C. R. Acad. Sc. Paris*, **226**, 1187, 1948.