

TD12 : Quelques applications de l'absorption et de la fluorescence des rayons X

1 Absorption des rayons X

Une expérience grossière de transmission de rayons X par la matière permet d'obtenir un spectre similaire à celui reporté sur la figure 1. Les discontinuités sont nommées "seuils d'absorption". Dans le domaine des rayons X le phénomène d'absorption est généralement associé à un processus photo-électrique des électrons de coeur. Ainsi, les discontinuités observées sont caractéristiques des espèces atomiques présentes.

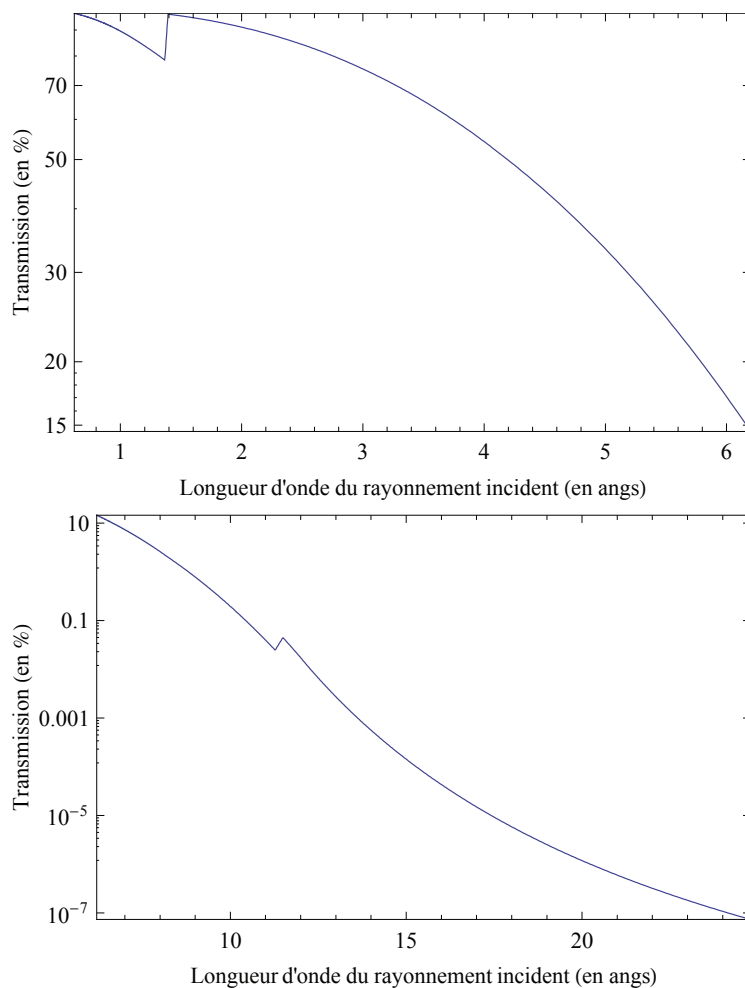


FIGURE 1 – Transmission d'un faisceau en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident

1. Calculer la valeur en électron volts (eV) des énergies auxquelles se manifestent les seuils d'absorption.

Solution

D'après le graphique l'absorption de plus petite longueur d'onde se trouve autour de 1,4Å. La deuxième à environ 11,5 Å.

On a $E[\text{J}] = hc/\lambda$ soit $E[\text{eV}] = hc/(e\lambda) \approx 12400/\lambda[\text{\AA}]$. On trouve alors que les deux premières énergies de seuil sont approximativement à 8,86 keV (en fait 8,98 keV) et 1,08 keV (en fait 1,09 keV).

2. Expliquer l'origine physique de ces seuils d'absorption.

Solution

L'absorption des rayons X est associée à un processus photo-électrique. Ceci signifie que l'électron transite vers un état d'électron libre. Au minimum, l'énergie sert donc à extraire l'électron de son niveau lié au noyau, c'est-à-dire à compenser l'énergie de liaison. Note : l'absorption n'est en fait pas toujours associée à un processus d'émission d'un électron libre. L'électron peut aussi transiter vers un état lié non occupé. Cet aspect est ici négligé.

3. Si l'on suppose que le matériau traversé par le rayonnement est constitué d'un seul type atomique, peut-on deviner de quel élément il s'agit

Solution

Le processus qui demande le plus d'énergie est d'éjecter un électron de plus basse énergie, c'est-à-dire ceux de la couche 1s. Dans une approche hydrogénoïde, l'énergie de liaison est $E[\text{eV}] = -13,6(Z/n)^2$. On en déduit $Z \approx n\sqrt{E/13,6}$ soit, pour la transition de plus haute énergie (faible longueur d'onde), en supposant $n = 1$, $Z \approx 26$. Le modèle hydrogénoïde n'étant que très approximatif, il convient d'être prudent et la seule chose que l'on puisse dire est qu'il est probable qu'il s'agisse d'un métal de cette région (entre Ti et Zn). L'autre transition, en posant $n = 2$ nous donnerait une estimation, bien sûr encore moins fiable car il existe un écrantage des électrons de coeur.

Slater a proposé de tenir compte de ces écrantages en appliquant la règle suivante : pour un électron d'une couche n, ℓ donnée, la charge nucléaire effective est donnée par $Z^* = Z - \sigma$ où σ est l'écrantage qui se calcule en comptant 0,85 pour les électrons sur les couches $n - 1$ et 1 pour ceux des couches $n - 2, n - 3 \dots$ Les électrons situés sur la même couche n, ℓ contribuent aussi à l'écrantage en comptant 0.35 pour chacun (sauf si l'on considère la couche 1s pour laquelle le deuxième électron écrantera à hauteur de 0.3)

Ici, il s'agit en fait du spectre d'absorption d'une vapeur de cuivre.

2 Fluorescence

Le phénomène de fluorescence apparaît lorsque qu'à la suite d'une perturbation (décharge, bombardement électronique ou ionique, irradiation...), un électron d'une couche profonde est libéré de l'atome. Il laisse alors le système dans un état instable qui tendra à minimiser son énergie totale en faisant transiter un électron d'une couche supérieure vers l'état quantique laissé vacant. Cette transition électronique, par conservation de l'énergie, est alors souvent accompagnée de l'émission d'un photon dit "de fluorescence".

1. Pour un composé d'argent ($Z=47$), est-il possible de prévoir (approximativement) l'énergie des photons provenant de raies de fluorescence possibles entre les couches $n = 1$ et $n = 2$?

Solution

Les raies de fluorescence X correspondent à des transitions électroniques entre niveaux profonds de l'atome. Une raie de fluorescence entre le niveau $n = 2$ et $n = 1$ devra approximativement correspondre à une énergie des photons de l'ordre de $h\nu \approx Z^2 13,6(1 - 1/2^2) \approx 22,5 \text{ keV}$. La valeur expérimentale pour la raie de plus haute énergie est en fait à 22,16 keV.

Note : toutes les transitions ne sont pas équiprobables. Par exemple, la transition $2s \rightarrow 1s$ est dite "dipôle interdite", c'est-à-dire que cette transition est incompatible avec un rayonnement de type dipolaire (électrique).

2. Quel peut être l'intérêt de connaître les spectres relatifs de fluorescence de l'argent et de l'étain (par exemple) ?

Solution

Les raies de fluorescence (tout comme les seuils d'absorption) sont spécifiques d'un élément atomique particulier. Il s'agit là donc d'une signature unique de la présence d'un élément, même en quantité infime. Il est alors possible de faire une analyse élémentaire non destructive, et moyennant un étalonnage préalable, de connaître les proportions relatives des diverses espèces atomiques d'un échantillon inconnu. L'analyse de la présence de certains éléments permet de lever le doute sur l'authenticité d'une peinture (Ti, Ba sont par exemple, depuis le début du XXème siècle, substitués au plomb -carbonaté- pour le blanc de masquage).

L'argent et l'étain ont des aspects similaires et une analyse de fluorescence permet, sans destruction, de connaître les proportions relatives dans un alliage.

3 Structure fine des niveaux atomiques

Un examen plus détaillé des spectres de fluorescence de gaz constitués d'éléments purs laisse apparaître des pics d'émission assez proches en énergie et que le modèle hydrogénoïde vu en cours ne peut suffire à expliquer.

3.1 Couplage L-S

Depuis Stern et Gerlach (et surtout Goudsmit), nous savons que l'électron est porteur d'un moment cinétique intrinsèque nommé "spin", \vec{S} . A ce titre, tout électron est donc aussi porteur d'un dipôle magnétique.

Par ailleurs, chaque électron gravitant autour d'un noyau possède un moment cinétique orbital engendrant un moment magnétique orbital. Ainsi, même dans une approximation d'électrons indépendants, on doit s'attendre à ce que ces deux dipôles magnétiques interagissent modifiant par ce fait l'énergie des niveaux atomiques.

Le Hamiltonien électronique d'un atome contient donc, en plus du terme cinétique et du terme d'énergie potentiel coulombienne d'attraction du noyau, un terme de couplage dit "spin-orbite" de la forme :

$$H_{SO} = \hat{\xi}(r) \vec{\hat{L}} \cdot \vec{\hat{S}}$$

Le Hamiltonien du système fait maintenant explicitement apparaître un mélange entre composantes de spin et composantes du moment orbital. Si l'on note $\vec{\hat{J}} = \vec{\hat{L}} + \vec{\hat{S}}$ l'opérateur moment cinétique total, on démontre alors :

- qu'un état quantique est caractérisé par un jeu de nombres quantiques $|n, \ell, s; j, m_j\rangle$ où n, ℓ et s sont toujours respectivement le nombre quantique principal, orbital et de spin. Les nombres additionnels j et m_j sont respectivement associés au module du moment cinétique total et à sa projection sur la direction \vec{e}_z .
- que l'énergie des niveaux atomiques est modifiée selon l'expression :

$$\Delta E_{SO} = \xi_{n\ell} \langle n, \ell, s, j, m_j | \vec{\hat{L}} \cdot \vec{\hat{S}} | n, \ell, s, j, m_j \rangle$$

avec, par exemple, pour une orbitale $2p$ hydrogénoïde : $\xi_{2p} = Z^4 \frac{mc^2 \alpha^4}{48\hbar^2}$ où $\alpha \approx 1/137$ est nommée "constante de structure fine".

1. Trouver les valeurs possibles de projection sur \vec{e}_z du moment cinétique total pour une particule de spin $1/2$ et de nombre quantique orbital $\ell = 1$. Donner le nombre de combinaisons associées à chaque valeur.

Solution

On a $\vec{\hat{J}} = \vec{\hat{L}} + \vec{\hat{S}}$ soit l'opérateur moment cinétique total $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$. Sa projection sur \vec{e}_z satisfait à $\hat{J}_z = \hat{L}_z + \hat{S}_z$. Ainsi, pour une particule de spin $1/2$ et $\ell = 1$, les projections possibles sont respectivement, en unité de \hbar ($1/2, -1/2$) pour le spin et ($1, 0, -1$) pour le moment cinétique orbital. Les projections possibles du moment cinétique total sont donc obtenues par les combinaisons suivantes :

m_j	(m_ℓ, m_s)
$3/2$	$(1, 1/2)$
$1/2$	$(1, -1/2); (0, 1/2)$
$-1/2$	$(-1, 1/2); (0, -1/2)$
$-3/2$	$(-1, -1/2)$

Il y a donc une seule possibilité pour $m_j = \pm 3/2$ et deux possibilités pour $m_j = \pm 1/2$.

2. Quelles sont les valeurs de j nombre quantique du moment cinétique total compatibles avec la liste précédente ?

Solution

D'après le tableau précédent, il est donc équivalent de dire qu'il existe 2 valeurs possibles pour le nombre quantique j du moment cinétique total : $j = 3/2$ et $j = 1/2$ avec des valeurs de projection m_j comprises entre $-j$ et $+j$.

On généralise cette règle de composition des moments cinétiques pour l'addition de \hat{L}_1 et \hat{L}_2 par l'existence de toutes les valeurs de j possibles, séparées par valeurs entières, entre $|\ell_1 - \ell_2|$ et $\ell_1 + \ell_2$ et toujours, pour chaque valeur de j , $-j \leq m_j \leq j$.

3. Pour un niveau hydrogénoïde $\ell = 1$, comment varie alors avec j l'écart énergétique entre les sous-niveaux séparés par la correction "spin-orbite" ? Combien d'électrons chaque sous-niveau peut-il accueillir ?

Solution

Pour $\ell = 1$, les combinaisons (ou l'application de la règle d'addition) donnent $j = 1/2$ ou $j = 3/2$. Par ailleurs, l'opérateur d'interaction spin-orbite peut se réécrire

$$\hat{L} \cdot \hat{S} = 1/2 \left((\hat{L} + \hat{S})^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right) = 1/2 \left(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2 \right)$$

ce qui entraîne une dépendance de l'énergie avec j proportionnellement à

$$\Delta E_{SO} \propto j(j+1) - \ell(\ell+1) - 3/4$$

Ceci signifie donc que les niveaux d'énergie 2s et 2p, du fait de cette interaction, n'ont plus tout à fait la même énergie. On dit qu'il y a levée de dégénérescence.

Pour le niveau 2s, $\ell = 0$, il n'y a pas de modification de l'énergie. En effet puisque le moment cinétique orbital est nul, il n'existe pas de moment magnétique associé susceptible d'interagir avec le spin.

En revanche le niveau 2p, $\ell = 1$, se trouve maintenant séparé en deux sous-niveaux correspondant à $j = 1/2$ et $j = 3/2$. Ils sont notés $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Pour un niveau j , le nombre de valeurs de m_j possibles est $2j+1$ ce qui implique que le niveau $2p_{1/2}$ peut accueillir 2 électrons alors que le $2p_{3/2}$ peut en accepter 4.

3.2 Raies K_α

On ne s'intéressera ici qu'aux raies de fluorescence provenant d'une désexcitation électronique depuis un état $2p$ vers l'état $1s$. Ces raies sont nommées K_α et sont généralement les plus intenses.

1. Quels sont les éléments chimiques que l'on doit soumettre à une excitation pour obtenir un rayonnement de fluorescence K_α autour de $\lambda \approx 1\text{\AA}$?

Solution

Le problème est similaire à celui posé dans la deuxième partie. On utilise $\lambda(\text{\AA}) \approx 12400/E(\text{eV})$ et, pour une raie K_α , $h\nu = 3Z^2 13,6/4$, d'où l'on tire :

$$Z \approx \sqrt{49600/(40,8 \times \lambda(\text{\AA}))}$$

ce qui permet de restreindre le choix des matériaux à des $Z \approx 35$.

En effet, le brome ($Z = 35$) a sa raie K_α à 11,9 keV et le krypton ($Z = 36$) a la sienne à 12,6 keV.

2. Combien existe-t-il de raies K_α ? Parmi celles-ci, quelle raie de fluorescence doit-on choisir pour générer un rayonnement monochromatique le plus intense ?

Solution

Le niveau $1s$ est unique alors que le niveau $2p$ est dédoublé. Il existe donc deux raies de fluorescence K_α , à des longueurs d'onde légèrement différentes. Elles sont notées $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ correspondant respectivement aux transitions $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ et $2p_{1/2} \rightarrow 1s$.

La raie $K_{\alpha 1}$ correspond à la relaxation d'un des 4 électrons de la couche $2p_{3/2}$ alors que la raie $K_{\alpha 2}$ ne peut se faire que pour un des deux électrons présents sur la couche $2p_{1/2}$. Ainsi, toutes choses égales par ailleurs, la transition $2p_{3/2} \rightarrow 1s$ est deux fois plus probable que $2p_{1/2} \rightarrow 1s$ et, de ce fait on s'attend à ce que la raie $K_{\alpha 1}$ soit plus intense d'environ un facteur 2.

C'est ce qui est généralement observé.

4 Excitation de la cible et limite technologique

Les appareils de radiographie exploitent les propriétés pénétrantes des rayons X au travers de la matière. Par exemple, en médecine, les os, les différents organes ou tissus absorbent différemment les photons dans la gamme des rayons X ce qui permet souvent une imagerie en transmission suffisante à l'établissement du diagnostic (voir figure 2).

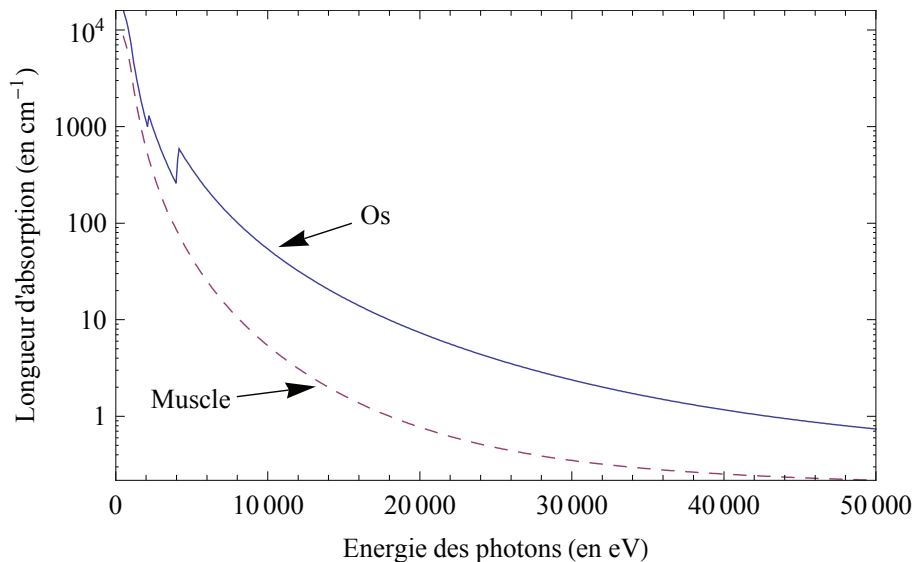


FIGURE 2 – Longueur d'atténuation des R-X pour du muscle ou de l'os (composition ICRU)

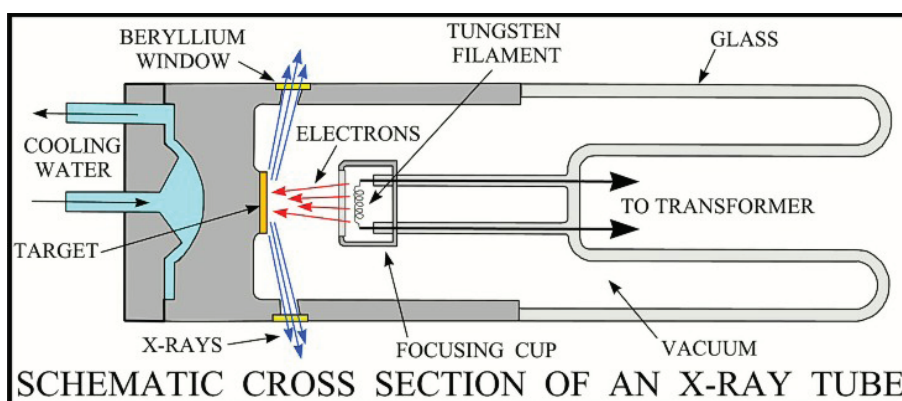


FIGURE 3 – Vue schématique d'un tube à rayons X. La dimension totale est de l'ordre de 30 cm.

Le principe de base est la fluorescence d'une cible excitée par un faisceau d'électrons. Lorsque les électrons pénètrent la cible (anode) on considère que leur énergie cinétique peut être convertie essentiellement selon un des processus suivants :

- création de chaleur (>99% !)
- décélération progressive et création subséquente d'un rayonnement de freinage (bremsstrahlung)
- ionisation par éjection d'électrons du cortège atomique.

Ces phénomènes sont créés au sein d'un dispositif (fig. 3) nommé "tube à rayons X" (tube de Coolidge).

Le spectre de rayonnement obtenu dépend de la tension accélératrice appliquée aux électrons comme reporté sur la figure 4 pour une cible de molybdène.

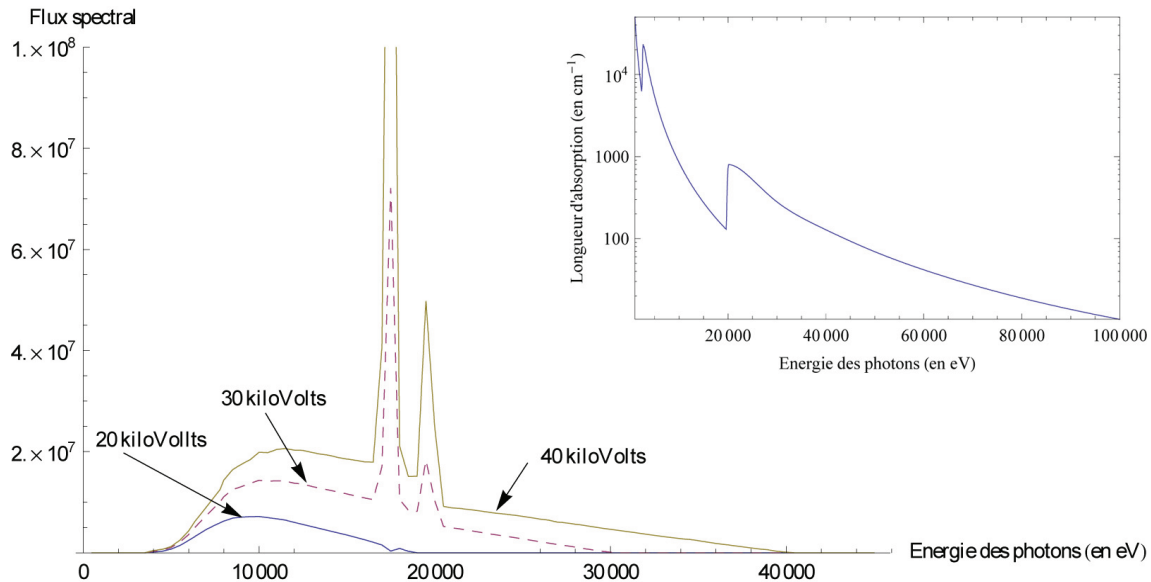


FIGURE 4 – Le flux spectral d'un tube avec une cible en molybdène (en nb de photons par seconde par mm^2 et par intervalle de 0.5 KeV) pour un 1mA de courant incident est reporté en fonction de la tension appliquée aux électrons. En insert, le spectre d'absorption de ce même matériau.

1. Proposer un moyen efficace d'augmenter le flux de fluorescence pour une longueur d'onde donnée (sans changer la technologie du dispositif).

Solution

Le flux de fluorescence émis par le tube dépend bien sûr du nombre de transitions électroniques susceptibles de se produire, pour la longueur d'onde attendue.

Deux facteurs sont alors essentiels : la probabilité, pour un électron du niveau $2p_{3/2}$, de rejoindre le niveau $1s$. On peut raisonnablement supposer (ce qui effectivement le cas !) que cette probabilité de transition dépend du type d'atome considéré. Mais comme la longueur d'onde du rayonnement conditionne le choix du matériau de la cible, il n'est pas possible d'agir sur cet aspect du problème. La probabilité étant fixée, le flux ne peut alors dépendre que du nombre total d'électrons dans la cible qui vont participer à la transition. Toutefois, seuls les atomes ayant préalablement perdu un électron $1s$ pourront être le lieu de cette désexcitation. Les électrons $2p_{3/2}$ des atomes non ionisés ne servent à rien. Il faut donc finalement augmenter le nombre d'atomes excités. Ceci ne peut se faire qu'en augmentant l'efficacité de l'effet photo-électrique pour les électrons $1s$. Dans un premier lieu, en considérant la figure 4, on constate qu'il n'y a fluorescence que lorsque la différence de potentiel est supérieure à 20 kilovolts. Ceci s'explique bien car alors les électrons incidents sont porteurs d'une énergie cinétique supérieure à 20 keV c'est-à-dire supérieure à l'énergie nécessaire pour arracher un électron $1s$ du molybdène (comme montré en insert de la figure 4). Augmenter la tension accélératrice permet effectivement d'augmenter le flux des raies de fluorescence mais au-delà d'une certaine tension cet effet ne se fait plus sentir et l'augmentation de tension ne sert plus qu'à accroître l'énergie cinétique des photo électrons. Il convient alors d'augmenter le nombre de sites atomiques ionisés en augmentant le nombre d'impacts donc le nombre d'électrons incidents, c'est-à-dire le courant.

2. Un tube à rayons X standard fonctionne avec un courant d'électrons de 30 mA soumis à une tension accélératrice de 40 kV. Typiquement, la tache d'impact des électrons sur l'anode est inférieure à, ou de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^2$. On simplifie le système de refroidissement en supposant maintenant que la cible (l'anode) est en cuivre (conductivité thermique $\lambda_{\text{Cu}} \approx 400 \text{ W/m K}$ et température de fusion $T_f \approx 1300 \text{ K}$) d'épaisseur effective de l'ordre du centimètre et que sa face arrière est maintenue à température constante $T_{\text{eau}} = 300 \text{ K}$. En supposant que le refroidissement de la cible se fait par conduction vers la face arrière et rayonnement par la face avant, peut-on estimer les possibilités d'augmentation du flux de photons émis par le tube ?

Solution

Avec une cible en cuivre, on s'attend à un rayonnement autour de $1,54 \text{ \AA}$. Nous modélisons de manière très grossière (1D) le système de refroidissement en supposant qu'entre la face arrière du bloc de cuivre et le circuit d'eau, le coefficient d'échange est infini. La face arrière est donc à la température idéale de 300 K. En écrivant la continuité du flux thermique $\phi_{cd} = \lambda_{\text{Cu}} dT/dx$. Ainsi, la température de la face avant est : $T_e = \phi_{cd} D / \lambda_{\text{Cu}} + 300$. Le flux d'énergie apporté par les électrons accélérés est presque entièrement converti en chaleur. Ainsi, la chaleur absorbée par la face avant est 1200 J s^{-1} sur un spot de l'ordre de $0,5 \text{ cm}^2$. Soit un flux thermique de l'ordre de $2,4 \times 10^7 \text{ W/m}^2$. La température sur la face avant est alors presque de 900 K. La fusion de l'anode est atteinte pour 1300 K ce qui signifie que l'on peut ne peut guère augmenter l'intensité au-delà de 50 mA. On peut vérifier que par ce modèle le refroidissement par flux radiatif est très faible $\phi \approx 19 \times 10^4 \text{ W/m}^2$, ce qui a posteriori justifie son omission.

5 Une application : radiographie et histoire de l'art

Une Vierge à l'Enfant, attribuée à l'atelier de Dierick Bouts (1420-1475), laisse apparaître des signes de repentir de la part de l'artiste (figures 5). Une première radiographie fait surtout ressortir la structure en bois sur laquelle la peinture fut effectuée¹. Une fois cette première difficulté levée, il s'agit d'être capable de mettre en évidence les zones sur lesquelles l'artiste a voulu appuyer l'effet lumineux.

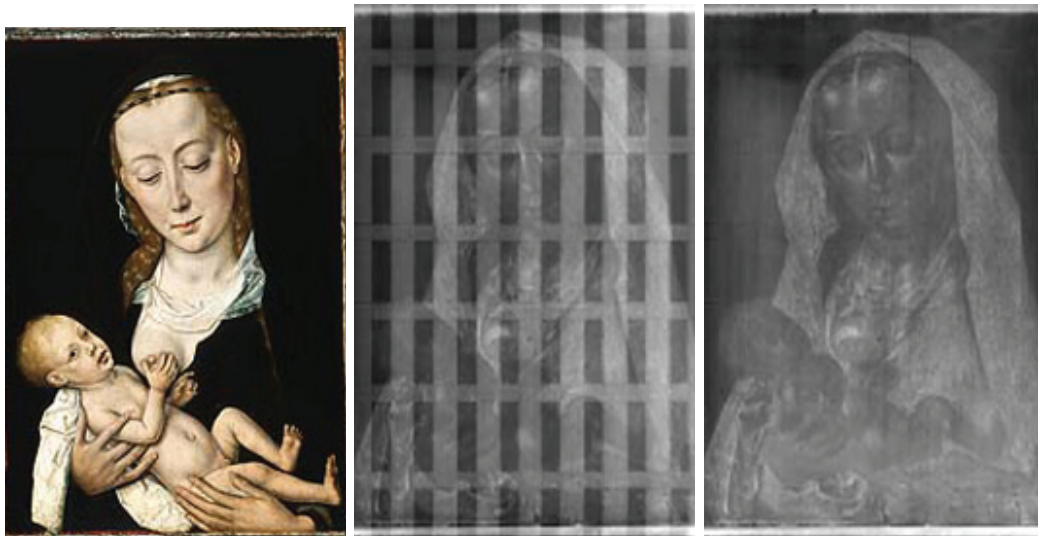


FIGURE 5 – De gauche à droite : le tableau dans le domaine visible puis aux rayons X avec et sans l'effet de la structure en bois.

1. En fait, de tels renforcements entrecroisés ne sont jamais originaux, pour les panneaux de petites dimensions. Ces "parquetages" ont été ajoutés bien plus tard, souvent au 19ème siècle, pour essayer de redresser les panneaux en bois, qui ont souvent tendance à prendre des courbures importantes avec le temps. Les parquetages rigides sont maintenant abandonnés, car ils font plus de mal que de bien.

1. Comment peut-on faire en sorte que les variations d'épaisseur de la structure en bois puissent ne plus apparaître sur la radiographie ?

Solution

Il suffit de combler, provisoirement, les creux du caisson avec un matériaux ayant les mêmes caractéristiques d'absorption des rayons X que le bois. Le plus souvent PMMC qui contiendra la même densité de carbone pourra faire l'affaire. Ainsi l'absorption devient uniforme sur l'ensemble du tableau et la structure en bois n'apparaît plus.

2. Dans l'hypothèse où il s'agirait là d'un faux, il est possible d'utiliser la spectroscopie d'absorption des rayons X pour mettre en évidence l'utilisation de pigments non encore employés (voire découverts) à l'époque à laquelle l'œuvre est supposée avoir été peinte. Les pigments à base de cadmium sont souvent employés dans la peinture à partir du XIX^{ème} siècle (jaune ou rouge, voire vert) alors que le blanc de plomb est utilisé soit comme masquant, dans le cas d'un repentir, soit pour au contraire faire ressortir un éclat de blancheur (figures 6). Quelle est l'énergie de photons à employer pour être en mesure de faire ressortir les zones où l'artiste s'est employé à accentuer l'effet lumineux (arête du nez, partie supérieure du sein, front)

Solution

Dans une radiographie, ce que l'on veut mettre en évidence est la différence de nature physique des zones de l'objet en jouant sur leurs différences d'absorption des rayons X. C'est évidemment le cas entre les tissus humains (qui absorbent essentiellement comme l'eau dont ils sont constitués à près de 80 %) et les os dans lesquels on trouve du carbone (30% de la masse) et du calcium (15%) (voir figure 2).

Dans le cas du tableau, il convient d'être capable de distinguer le support (en bois épais) des couches de peintures (plus absorbantes par leurs natures atomiques mais bien moins épaisses). Ici, on veut démarquer le plomb des autres éléments. Il suffit alors de choisir une énergie de photons pour laquelle la couche de plomb absorbe plus que chacune des autres espèces identifiées (2cm de bois-carbone et 1mm de cadmium). On peut par exemple tracer les différences entre les absorptions par le cadmium ou le bois avec celle du plomb (mais ceci se voit aussi sur la figure 6). On trouve alors que l'énergie optimale est autour de 120 keV pour laquelle il n'existe pas de source de fluorescence connue. Il est toutefois possible d'utiliser les photons γ provenant du ^{57}Co dont l'énergie est 122,136 keV, où encore de se tourner vers des dispositifs plus flexibles et puissants comme les sources synchrotron.

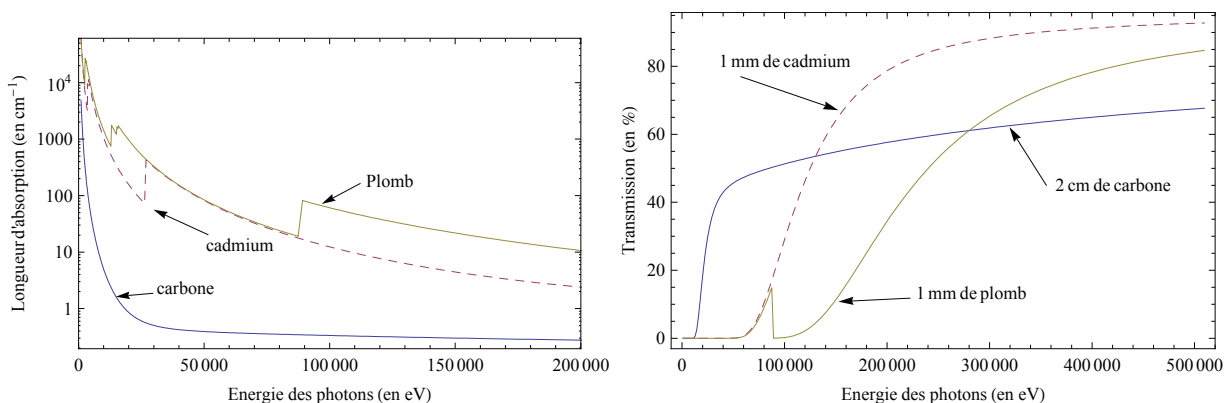


FIGURE 6 – La fraction de rayonnement transmis pour une épaisseur x de matériau suit une loi $I_t(x)/I_i = e^{-\mu x}$. A gauche : longueur d'absorption $1/\mu$ pour le carbone, le cadmium et le plomb. A droite, la transmission au travers des épaisseurs particulières de chaque matériaux présents.

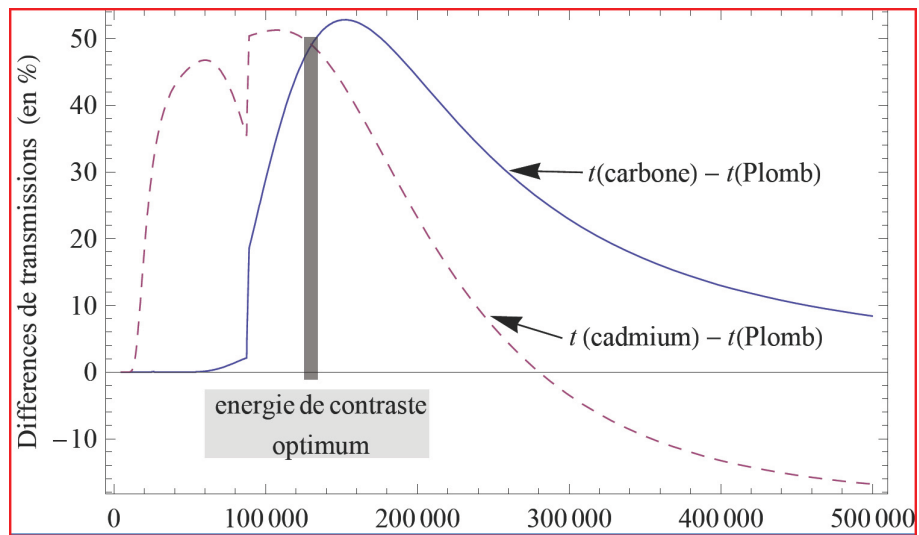


FIGURE 7 – Le contraste optimal est obtenu lorsque les différences de transmission sont les plus importantes.