



HAL
open science

Mesures de sections efficaces d'ionisation et analyses d'objets du patrimoine avec des faisceaux d'ions légers aux énergies des accélérateurs médicaux

Quentin Mouchard

► **To cite this version:**

Quentin Mouchard. Mesures de sections efficaces d'ionisation et analyses d'objets du patrimoine avec des faisceaux d'ions légers aux énergies des accélérateurs médicaux. Physique Nucléaire Expérimentale [nucl-ex]. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, 2021. Français. NNT : 2021IMTA0287 . tel-03738337

HAL Id: tel-03738337

<https://theses.hal.science/tel-03738337v1>

Submitted on 26 Jul 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE MINES-TÉLÉCOM ATLANTIQUE
BRETAGNE PAYS DE LA LOIRE - IMT ATLANTIQUE

ÉCOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux

Spécialité : *Physique Subatomique et Instrumentation Nucléaire*

Par

Quentin MOUCHARD

**Mesures de sections efficaces d'ionisation et analyses d'objets
du patrimoine avec des faisceaux d'ions légers aux énergies des
accélérateurs médicaux**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 16 décembre 2021

Unité de recherche : Laboratoire SUBATECH, UMR 6457

Thèse N° : 2021IMTA0287

Rapporteurs avant soutenance :

Philippe BARBERET
Denis DAUVERGNE

Maitre de conférences - HDR, Université de Bordeaux, CENBG
Directeur de recherche, CNRS, LPSC

Composition du Jury :

Président :

Ferid HADDAD

Professeur, Université de Nantes, SUBATECH, GIP ARRONAX

Examineurs :

Philippe BARBERET

Maitre de conférences - HDR, Université de Bordeaux, CENBG

Denis DAUVERGNE

Directeur de recherche, CNRS, LPSC

Elodie GUILMINOT

Ingénieure de recherche, Grand Patrimoine de Loire-Atlantique, Arc'Antique

Nathalie MONCOFFRE

Directrice de recherche, CNRS, IP2I

Dir. de thèse :

Vincent METIVIER

Professeur, IMT Atlantique, SUBATECH

Co-enc. de thèse :

Charbel KOUMEIR

Ingénieur de recherche, Université de Nantes, SUBATECH, GIP ARRONAX

« La science [...] est faite d'erreurs, mais d'erreurs qu'il est bon de commettre, car elles mènent peu à peu à la vérité. »

Jules Verne, *Voyage au centre de la Terre*

Remerciements

Par ces quelques mots, je vais clôturer mes années d'études. Mes proches se souviendront de ma fin de collège où je souhaitais m'orienter vers une filière technologique pour faire des études courtes. . . me voici arrivé à la fin du doctorat quelques années après. Je vais profiter de ces quelques lignes pour remercier les personnes qui m'ont entourées pour me permettre d'arriver jusque-là.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury Philippe Barberet, Denis Dauvergne, Elodie Guilminot, Ferid Haddad et Nathalie Moncoffre pour avoir participé à l'évaluation de mon travail de recherche lors de la soutenance et pour la relecture du manuscrit. Merci à Philippe et Denis pour avoir été les rapporteurs de ma thèse ainsi que pour les différents échanges et les remarques sur le manuscrit. Merci à Ferid d'avoir présidé mon jury ainsi que pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir. Je remercie également les membres de mon CSI, Philippe Barberet et Philippe Eudes.

La thèse n'est pas le fruit d'un travail uniquement d'un doctorant mais aussi d'une équipe. Merci infiniment à mon équipe encadrante, Vincent Métivier, Charbel Koumeir et Noël Servagent. Noël, merci pour nos échanges, ton encadrement, la transmission de tes connaissances ainsi que ton aide pour la réalisation des différentes expériences. Cela a été un plaisir d'apprendre avec toi, de développer le côté ingénierie lors des expériences. Merci également de ton aide pour la préparation des enseignements que nous avons fait ensemble. Charbel, merci d'avoir encadré mon travail de thèse et pour la transmission de tes connaissances lors de nos nombreuses expériences (je comprends maintenant tout l'intérêt d'avoir toujours du scotch a porté de mains!). Merci également pour ta disponibilité lors de nos nombreux échanges scientifiques ou non, jusqu'à parfois des heures avancées. Au plaisir d'aller prendre un verre en sortant de manip ou non! Vincent, merci d'avoir encadré et dirigé ma thèse, ainsi que ta confiance sans faille. Merci pour ta disponibilité et ta bienveillance, pour nos nombreux échanges et de m'avoir canalisé lorsque je commençais à douter ou m'éparpiller. Cela a été un plaisir d'effectuer ma thèse sous ta direction. Merci également de m'avoir permis d'effectuer de l'enseignement et de l'encadrement de stage, ainsi que pour ton aide dans la poursuite de mon aventure dans le monde de l'enseignement et de la recherche.

J'ai eu la chance d'intégrer une super équipe, l'équipe PRISMA dont je remercie chaleureusement tous ses membres pour ces années passées ensemble. À Arnaud Guertin, « Chef! », merci pour ces années passées sous ta direction d'équipe et de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de recherches dans les meilleures conditions

possibles. Je me souviendrais des vendredi après-midi où nous avons le droit aux blagues de fin de semaine ! Merci pour ton soutien et ton accompagnement. À Julie Champion, merci pour nos discussions toujours dans la bonne humeur et de m'avoir permis d'accompagner des étudiants de l'IMT Atlantique lors d'une visite à la CNPE du Blayais. À Elisabeth Lys pour ta sympathie et pour m'avoir permis de co-encadrer le stage de Théodore et d'initier l'interface avec l'électromètre. À Xavier de La Bernardie pour nos échanges et ton aide dans la réalisation des scans tomographique des détecteurs. Bien-sûr un grand merci aux membres de mon bureau : Etienne, pour ta sympathie et nos discussions passionnés et passionnantes ; Flavien, pour avoir mis l'ambiance dans le bureau et pour ta générosité, à bientôt en Gironde ! Keerthanna, thank you for your sympathy and your good mood, good luck for the continuation of your thesis. Merci également aux autres doctorants de l'équipe Teddy, Yizheng et Alexandre pour votre sympathie et nos discussions lors de mes venues à Arronax. À l'ensemble des autres membres de l'équipe, merci pour nos échanges et votre sympathie !

Je n'oublie pas de remercier les membres du labo avec qui j'ai pris plaisir à échanger et qui m'ont apporté un soutien pendant ces quelques années. Je pense notamment aux services administratif, communication ou encore informatique. Merci également aux personnels du GIP Arronax pour m'avoir accueilli lors des expériences et fait en sorte que tout se déroule pour le mieux. Enfin merci aux équipes de Grand Patrimoine de Loire Atlantique, du laboratoire Arc'Antique et du Musée Dobrée, en particulier Charlène Pelé-Méziani et Gildas Salaün pour nos échanges enrichissants et stimulants, et pour m'avoir permis d'analyser des objets du patrimoine.

Une thèse, sans les autres thésards, c'est comme un chercheur sans son café (ou à défaut son thé pour les « escrocs »), impossible ! Merci à Ophélie pour notre amitié depuis le master et de m'avoir embarqué dans l'aventure de la thèse ! Je me souviendrais de nos nombreuses discussions et de nos parties jeux. Bon courage pour la fin, tu tiens le bon bout ! Au fait, j'ai perdu. À David pour ta bonne humeur, ta disponibilité et ta bienveillance. Merci de ton aide lors de mon déménagement ainsi que ton aide sur la partie théorique, mais aussi pour nos discussions et parties de Mario Kart (on a encore du boulot pour battre Ophélie... !). À bientôt là où le vent te portera à travers le monde ! À Stéphane pour nos discussions et ta bonne humeur. Je me souviendrais de notre dernière vadrouille à Brest pour la remise de diplôme ! À Rita pour ta sympathie et ta bienveillance. J'attends toujours « sa seigneurissime » pour aller courir ! À Gabriel pour ta bonne humeur communicative ! Au plaisir de te revoir ! À Emeline pour ta sympathie et nos nombreuses discussions (certaines oreilles ont sifflées lors de nos échanges. . . comprendrons les initiés). Enfin merci à

l'ensemble des autres doctorants que j'ai pu rencontrer lors de ces 3 années de thèses : Florian, Anthony, Erwann, David, Manu, Chloé, Yajing, Yuwei, Denys, Mahbobbeh, Emeline, Victor, Maxime, Johannes, Grégoire, Claudia, Michael, Nathan, Vincent, Marie et tous les nouveaux doctorants ! Bon courage à celles et ceux qui arrivent au bout, ainsi qu'aux autres qui commencent l'aventure. Merci également aux stagiaires dont j'ai participé à l'encadrement Théodore, Elva et Manon, pour m'avoir permis de participer à l'encadrement de stages, pour votre travail et votre sympathie.

Je tiens également à remercier mes collègues professionnels et volontaires du centre de secours principal d'Angers-Ouest pour votre bonne humeur et nos nombreux moments partagés lors de mes gardes, astreintes et visites de courtoisies ! Un merci particulier à mon chef de centre le commandant Cédric Morant et au lieutenant Florian Guérin pour m'avoir permis de continuer mon activité de sapeur-pompier volontaire pendant ma thèse dans les meilleures conditions possibles. Merci à mon équipe d'astreinte, l'équipe 4, pour votre réactivité et votre sympathie ! À bientôt dans les camions ! Merci également à la direction du SDIS49 de m'avoir permis d'intégrer le réseau des docteurs et doctorants de la sécurité civile porté par l'ENSOSP.

Un grand merci à mes amis pour avoir été là pendant toutes ses années d'études et en dehors. À Romain pour nos aventures depuis quelques années maintenant !... Au plaisir de te revoir avec toute ta p'tite famille. À Océane pour nos discussions et ta bienveillance. J'espère pouvoir venir vous voir à la Réunion prochainement ! À Morgane et Jorel pour avoir été là pendant ces années d'études supérieures et d'avoir rendu ces moments joyeux lors de nos nombreuses sorties et soirées jeux ! À bientôt, au Canada, en Loir-et-Cher ou bien ailleurs ! À Alexia pour nos nombreuses discussions et différentes sorties randonnées qui m'ont permis de m'évader et de profiter de ces bons moments.

Enfin un immense merci à ma famille pour m'avoir accompagné, guidé et soutenu pendant toutes ces années. En particulier mes parents, mon frère et ma sœur pour avoir cru en moi et de m'avoir également supporté lors des périodes de stress avec mes réponses courtes « hum ». . . , mais aussi pour tous les bons moments passés et à venir !

Table des matières

Introduction	1
I Les faisceaux d'ions rapides au service de l'analyse des objets du patrimoine	4
I.1 Les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions	4
I.2 La mise à disposition d'accélérateurs du monde médical pour l'analyse d'objets du patrimoine	6
I.3 Interactions rayonnement matière dans le domaine de la méthode PIXE à haute énergie	8
I.3-1 Interaction des ions rapides avec la matière	8
I.3-2 Interaction des photons émis avec la matière	13
I.4 Quantification à l'aide de la méthode PIXE	15
I.4-1 Quantification absolue	16
I.4-2 Quantification relative	17
I.5 Applications de la méthode PIXE à haute énergie (HE-PIXE)	18
I.5-1 Applications réalisées à l'aide de la méthode PIXE avec des ions légers de quelques dizaines de MeV/u	18
I.5-2 Effets de l'irradiation sur la matière	19
I.5-3 Apports et limites de la méthode HE-PIXE	20
I.6 Conclusion de ce chapitre	21
II Sections efficaces d'ionisation et les modèles associés	22
II.1 Modèles théoriques	22
II.1-1 Le modèle de l'approximation d'onde plane de Born (PWBA)	22
II.1-2 Le modèle ECPSSR (Energy loss Coulomb repulsion Perturbed Stationary State Relativistic theory)	28
II.1-3 Le programme ISICSoo	31
II.2 Sections efficaces de production de rayons X	31
II.2-1 Les valeurs des rendements de fluorescence	32
II.2-2 Les valeurs des rapports des raies K_β/K_α	37

II.2-3	Données expérimentales	40
II.3	Sections efficaces d'ionisation universelle	43
II.4	Conclusion du chapitre	46
III	Dispositif expérimental	47
III.1	Faisceaux d'ions légers	47
III.1-1	Cyclotron GIP ARRONAX	47
III.1-2	Paramètres du faisceau	49
III.2	Caractérisation des détecteurs de rayons X	56
III.2-1	Détecteur SDD [X-PIPS™]	58
III.2-2	Détecteur CdTe	63
III.2-3	Détecteur HPGe[RX]	65
III.2-4	Analyses des spectres RX	66
III.3	Conclusion de chapitre	69
IV	Mesures de sections efficaces d'ionisation	71
IV.1	Méthodologie générale	71
IV.1-1	Cibles minces utilisées	72
IV.1-2	Détermination de la section efficace de production de rayons X	73
IV.1-3	Rapport d'intensité	75
IV.1-4	Montage expérimental	75
IV.2	Résultats et discussion	77
IV.2-1	Spectre rayons X des différentes cibles	77
IV.2-2	Valeurs expérimentales de la section efficace de production totale de rayons X de la couche K pour les différentes cibles	81
IV.2-3	Section efficace d'ionisation de la couche K	88
IV.2-4	Section efficace d'ionisation universelle	91
IV.3	Conclusion du chapitre	93
V	Applications de la méthode PIXE à haute énergie pour l'étude d'objets du patrimoine	97
V.1	Méthode d'analyses	101
V.1-1	Préparation des échantillons et montages expérimentaux	101
V.1-2	Quantification de la composition des objets	103
V.2	Étude de matrices de référence	108
V.2-1	Résultats	109
V.3	Étude des matrices de sceaux	111
V.3-1	Résultats	111

V.4 Étude de pièces d'argent	114
V.5 Conclusion du chapitre	117
Conclusion générale	118

Liste des figures

I.1	Illustrations des différentes méthodes d'analyses par faisceaux d'ions [14]	4
I.2	Dose relative déposée en fonction de l'épaisseur de tissu (équivalent eau) pour différentes particules et photons [23])	7
I.3	Schéma de principe de l'ionisation d'un atome par un ion (extrait de [8])	9
I.4	Pouvoir d'arrêt massique d'une matrice de laiton pour des protons en fonction (SRIM)	11
I.5	Schéma des différents états électroniques en fonction des nombres quantiques.	11
I.6	Sections efficaces d'ionisation de la couche K par des protons de 3 MeV (trait rouge) et 68 MeV (trait bleu) (ISICS)	13
II.1	Rendements de fluorescence de la couche K en fonction du numéro atomique Z	37
II.2	Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de titane en fonction de l'énergie des protons incidents.	41
II.3	Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de chrome en fonction de l'énergie des protons incidents.	41
II.4	Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de cuivre en fonction de l'énergie des protons incidents.	42
II.5	Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de molybdène en fonction de l'énergie des protons incidents.	43
II.6	Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible d'argent en fonction de l'énergie des protons incidents.	43

II.7	Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation universelle de la couche K pour les atomes de titane, chrome, cuivre, molybdène et argent	44
II.8	Données expérimentales de la littérature, modèle semi-empirique et RECPSSR pour le titane	45
II.9	Données expérimentales de la littérature, modèle semi-empirique et RECPSSR pour le cuivre	45
II.10	Données expérimentales de la littérature, modèle semi-empirique et RECPSSR pour l'argent	46
III.1	Vue schématique du cyclotron ARRONAX. (Extrait de la publication [1])	48
III.2	Dispositif expérimental en casemate AX	49
III.3	Mise en place de cibles d'alumine pour la visualisation de la géométrie du faisceau	50
III.4	Visualisation de la géométrie du faisceau à l'aide de films radiochromiques	50
III.5	Spectre d'énergie déposée d'un faisceau de protons de 34 MeV à une distance d'air de 28 cm, à l'aide d'un détecteur à scintillation en plastique BC-408	52
III.6	Présentation des différentes méthodes de mesures du nombre de particules incidentes	53
III.7	Graphique d'étalonnage du courant de la chambre d'ionisation par le courant de la cage de Faraday	55
III.8	Vue schématique des différentes étapes de la détection à l'affichage du spectre. (extrait de la publication [119])	57
III.9	Vue schématique d'un détecteur SDD. (extrait de la publication [126])	59
III.10	Géométrie du détecteur SDD [X-PIPS TM][131], ainsi qu'une image tomographique réalisée avec le tomographe EasyTom (équipe Prisma, Subatech)	59
III.11	Graphique d'étalonnage en énergie du détecteur SDD [XPIPS] . . .	60
III.12	Efficacités expérimentales et modélisation avant optimisation	62
III.13	Efficacités expérimentales et modélisation après optimisation	63
III.14	Image tomographique du détecteur CdTe, réalisée avec le tomographe EasyTom (équipe Prisma, Subatech)	64
III.15	Détecteur HPGe avec son blindage	65

III.16	Spectre rayons X d'une cible fine de titane, extrait de la chaîne d'acquisition du détecteur SDD	66
III.17	Différentes étapes de l'algorithme SASNIP [148]	68
III.18	Spectre rayons X d'une cible fine de titane (en bleu) et de l'estimation du bruit de fond (en rouge)	69
III.19	Spectre rayons X d'une cible fine de titane, après ajustement des pics	70
IV.1	Vue du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de section efficace de production de rayons X lors de la mesure n°1, et son schéma de principe.	76
IV.2	Spectre de rayons X d'une cible de titane irradiée par des protons de 34 MeV, à une intensité moyenne de 55 pA pendant 977 s	78
IV.3	Spectre de rayons X d'une cible de chrome irradiée par des protons de 34 MeV, à une intensité de moyenne de 50 pA pendant 657 s . .	78
IV.4	Spectre rayons X d'une cible de cuivre irradiée par des protons de 34 MeV, à une intensité moyenne de 44 pA pendant 1244 s	79
IV.5	Spectre rayons X d'une cible de molybdène irradiée par des protons de 34 MeV, avec une intensité moyenne de 63 pA pendant 5795 s . .	80
IV.6	Spectre rayons X d'une cible d'argent irradiée par des protons de 34 MeV, avec une intensité moyenne de 105 pA pendant 7006 s . . .	81
IV.7	Rapports des intensités des raies $\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}$ expérimentaux pour les différentes cibles	82
IV.8	Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de titane en fonction de l'énergie des protons incidents	84
IV.9	Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de chrome en fonction de l'énergie des protons incidents	85
IV.10	Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de cuivre en fonction de l'énergie des protons incidents	86
IV.11	Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de molybdène en fonction de l'énergie des protons incidents	86
IV.12	Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible d'argent en fonction de l'énergie des protons incidents	87

IV.13	Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de titane en fonction de l'énergie des protons incidents	88
IV.14	Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de chrome en fonction de l'énergie des protons incidents	89
IV.15	Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de cuivre en fonction de l'énergie des protons incidents	90
IV.16	Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de molybdène en fonction de l'énergie des protons incidents	90
IV.17	Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible d'argent en fonction de l'énergie des protons incidents	91
IV.18	Logarithme de la section efficace d'ionisation universelle en fonction du logarithme de l'énergie réduite	92
IV.19	Représentation de la section efficace d'ionisation universelle pour les données expérimentales du titane, du chrome et du cuivre	92
IV.20	Représentation de la section efficace d'ionisation universelle pour les données expérimentales du molybdène et de l'argent	93
IV.21	Comparaison des données expérimentales du titane, du chrome et du cuivre avec l'ajustement empirique	94
IV.22	Comparaison des données expérimentales du molybdène et de l'argent avec l'ajustement empirique	95
V.1	Représentation graphique des résultats d'analyses des matrices de sceaux	99
V.2	Photographies des matrices de sceaux analysées.	100
V.3	Photographies des testons analysés. © H. Neveu-Derotrie – Grand-Patrimoine-de-Loire-Atlantique (coll. G. Salaün, Nantes)	101
V.4	Préparations des objets du patrimoine avant irradiation.	102
V.5	Présentation des montages expérimentaux, à gauche les matrices de sceaux et à droite les pièces d'argent.	102
V.6	Spectres rayons X d'une pièce d'argent de 1599 avec un faisceau de protons 68 MeV (en bleu) et un faisceau d'alpha 68 MeV (en rouge), mesurés à l'aide d'un détecteur HPGe	104
V.7	Sections efficaces de production de rayons X de la couche L du Pb par un faisceau de protons de 3MeV et de la couche K du Pb par des protons de 66 MeV, en fonction de la profondeur dans une matrice en cuivre (extrait de la publication [35])	105

V.8	Profondeur d'extraction des rayons X de la couche K dans une matrice de cuivre en fonction de l'élément	106
V.9	Présentation de l'algorithme utilisé dans la méthode itérative pour déterminer la composition des éléments présents dans les matrices de sceaux et pièces d'argent	107
V.10	Spectres de rayons X d'une matrice en laiton rouge plombé réalisés avec un détecteur CdTe (en rouge) et un détecteur SDD (en bleu) .	109
V.11	Présentation des teneurs en cuivre et argent de la matrice standard AgCu	109
V.12	Présentation des teneurs en cuivre, zinc, étain et plomb de la matrice de laiton rouge plombé	110
V.13	Composition du laiton rouge plombé déterminée par ICP - AES . .	110
V.14	Spectres de rayons X de la face avant des matrices de sceaux, réalisés avec un détecteur HPGe	112
V.15	Résultats des teneurs en cuivre, zinc, étain, antimoine et plomb de la face avant des matrices de sceaux déterminées à l'aide de la méthode HE-PIXE	112
V.16	Résultats des teneurs en cuivre, zinc, étain, antimoine et plomb des matrices de sceaux déterminées à l'aide de la méthode XRF	113
V.17	Classifications des matrices de sceaux en fonction des teneurs en étain, zinc et plomb.	114
V.18	Spectres de rayons X des testons réalisés avec un détecteur HPGe suite à une irradiation par des particules alpha de 68 MeV	115
V.19	Spectres de rayons X des testons réalisés avec un détecteur HPGe suite à une irradiation par des particules alpha de 68 MeV	116

Liste des tableaux

II.1	Rendements expérimentaux de fluorescence de la couche K pour les différentes cibles utilisées et la moyenne pondérée $\overline{\omega_K}$	33
II.2	Coefficients de l'ajustement des rendements de fluorescence en fonction de la région du numéro atomique Z (adapté de [102])	36
II.3	Valeurs du rapport et des intensités relatives des raies $b(K_\alpha)$ et $b(K_\beta)$ utilisées pour le titane	38
II.4	Valeurs du rapport et des intensités relatives des raies $b(K_\alpha)$ et $b(K_\beta)$ utilisées pour le chrome	38
II.5	Valeurs du rapport et des intensités relatives des raies $b(K_\alpha)$ et $b(K_\beta)$ utilisées pour le cuivre	38
II.6	Valeurs du rapport et des intensités relatives des différentes raies utilisées pour le molybdène	39
II.7	Valeurs du rapport et des intensités relatives des différentes raies utilisées pour l'argent	39
II.8	Valeurs du rapport et des intensités relatives des différentes raies utilisées pour le manganèse	40
III.1	Caractéristiques des faisceaux disponibles au GIP ARRONAX (adapté de [1])	48
III.2	Propriétés physiques des semiconducteurs Si, Ge et CdTe à 25°C (tirées de [120])	57
III.3	Caractéristiques du détecteur SDD[XPIPS], données par le constructeur, extrait d'une image tomographique RX et d'une optimisation du modèle à l'aide de sources radioactives	62
III.4	Caractéristiques du détecteur CdTe	64
III.5	Caractéristiques optimisées du détecteur HPGe	65
IV.1	Caractéristiques des cibles utilisées	72
IV.2	La moyenne pondérée du rapport d'intensité $\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ pour les différents éléments	81

IV.3 Valeurs de sections efficaces de production totale de rayons X de la couche K, exprimées en barn [b], pour la cible de cuivre lors d'une des séries de mesures	83
--	----

Introduction

Les expériences réalisées pendant cette thèse se sont déroulées au cyclotron ARRONAX (« Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique ») à Saint-Herblain (44). Le cyclotron a trois grandes thématiques principales : la production de radionucléides innovants pour la médecine, la recherche sur les interactions des rayonnements ionisants avec la matière vivante ou inerte et la formation des étudiants [1]. Une partie du temps de faisceau d'ARRONAX est dédié à la recherche en physique appliquée. Un des domaines de recherche est l'analyse par faisceau d'ions, qui fait suite aux travaux d'A. Denker [2, 3, 4, 5] sur l'utilisation d'un accélérateur médical pour l'analyse d'objet du patrimoine.

Depuis plusieurs années, l'équipe PRISMA du laboratoire Subatech, en collaboration avec les équipes d'ARRONAX, développe une plateforme d'analyses par faisceaux d'ions à haute énergie et plus spécifiquement les méthodes PIXE/PIGE. Plusieurs thèses ont déjà été soutenues sur cette thématique : celle de Diana Ragheb El Hajjar [6] qui a posé les premières pierres du développement de la méthode PIXE à haute énergie (PIXE HE) auprès du cyclotron ARRONAX, avec la caractérisation du faisceau (faible intensité, bruit de fond, limite de détection) et notamment le développement d'un blindage pour le détecteur HPGe qui permet d'avoir un bon signal sur bruit et de pouvoir rechercher des éléments avec une teneur de l'ordre du $\mu\text{g/g}$. Des analyses PIXE HE ont aussi été réalisées sur une cible de gallium 68, utilisée en imagerie nucléaire, afin de caractériser de manière précise la concentration massique des différents éléments la composant ainsi que son épaisseur. La seconde étude concernait des échantillons multicouches (TiAg et TiAgAu) dont il a été possible d'identifier les différentes couches présentes et de déterminer l'épaisseur de chacune d'elles. Une troisième analyse concernait des échantillons de sodalite, où l'objectif était d'identifier les éléments traces ainsi que la détection de chlore et de soufre [7]. Celle d'Alexandre Subercaze [8] fut dédiée à l'utilisation combinée de la méthode PIXE et PIGE à haute énergie, pour pouvoir déterminer la composition d'échantillons complexes (éléments légers/lourds, et des échantillons hétérogènes). Pour cela des mesures de sections efficaces de production de gamma ont été effectuées afin de compléter les bases de données. La méthode PIXE/PIGE a été appliquée pour un

échantillon de roche volcanique de la Réunion pour étudier les effets de la granulométrie, la densité, l'hétérogénéité et l'humidité des échantillons sur la méthode PIXE/PIGE [9]. Ces études ont permis de développer une méthode d'analyse pour les objets épais présentant des multicouches [10, 11]. La troisième thèse est celle de Mostafa Hazim [12] qui a réalisé les premières mesures de sections efficaces de production de rayons X pour des cibles de titane, de cuivre d'argent et d'or [13]. La comparaison avec le modèle RECPSSR a montré que le modèle reproduit mieux les données expérimentales pour l'argent et l'or mais présente un écart avec les données expérimentales pour le titane et le cuivre. Le modèle RECPSSR a été validé pour une utilisation lors de mesure PIXE HE pour des éléments au-delà de l'argent.

Le travail de cette thèse s'inscrit pleinement dans la continuité du développement de la plateforme PIXE/PIGE à ARRONAX avec la poursuite des mesures expérimentales de section efficace de production de rayons X pour des cibles de titane, chrome, cuivre, molybdène et argent. Ainsi qu'aux développements d'applications de la méthode PIXE HE pour l'étude d'objets du patrimoine.

En effet, la méthode PIXE à haute énergie a déjà montré son potentiel pour l'analyse d'objets épais et présentant plusieurs couches (comme des couches de corrosions ou de patine [5] ou bien encore de vernis sur les tableaux [4]). Néanmoins, il est nécessaire de disposer de mesures expérimentales de sections efficaces de production de rayons X afin de permettre une validation des différents modèles disponibles.

Dans le cadre de cette thèse, des objets du patrimoine ont été analysés par la méthode PIXE HE. Une première étude concerne des matrices de sceaux, majoritairement en cuivre d'une épaisseur de 2-3 mm dont on cherche à déterminer la composition au-delà de la zone gravée. L'autre étude d'objets du patrimoine concerne des pièces d'argent du XVI^e siècle. L'objectif de l'analyse est d'effectuer la quantification des éléments traces (or et indium) qui sont des marqueurs de la provenance de l'argent utilisé pour la production des pièces.

Ce mémoire de thèse est composé de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, les notions en lien avec l'analyse par faisceaux d'ions et plus spécifiquement de la méthode PIXE HE sont abordées. Les apports et limites de la méthode PIXE HE sont discutés ainsi que les risques liés à l'endommagement et l'activation par un faisceau de haute énergie.

Le deuxième chapitre est consacré aux bases de données existantes pour les rapports d'intensités $\frac{K_\beta}{K_\alpha}$, pour le rendement de fluorescence ω_K ainsi que pour les sections efficaces de production de rayons X. Une comparaison des données existantes avec le modèle RECPSSR est discutée.

Le troisième chapitre décrit les différents outils disponibles sur la plateforme PIXE d'ARRONAX pour la mesure de l'intensité du faisceau et pour la détection des rayons X. La méthode d'extraction du nombre de coups dans les pics caractéristiques des spectres est également présentée.

Le quatrième chapitre aborde les résultats de mesures de section efficace de production de rayons X pour des cibles de titane, chrome, cuivre, molybdène et argent par des faisceaux de protons allant de 15 à 68 MeV en utilisant un détecteur SDD et un détecteur CdTe. Une comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature dont ceux réalisés par M. Hazim sont discutés, ainsi que la comparaison avec le modèle RECPSSR afin de valider l'utilisation du modèle pour des éléments au-delà du molybdène. Pour les éléments plus légers, un ajustement des données expérimentales est proposé.

Le cinquième chapitre présente les premières applications aux objets du patrimoine à savoir des matrices de sceaux et des pièces d'argent. Une comparaison avec des échantillons de références est dans un premier temps discutée. Vient ensuite la détermination de la composition des différentes matrices de sceaux et pour finir l'analyse de pièces d'argent où l'objectif est d'identifier les éléments trace de l'argent (or et indium) afin de pouvoir déterminer la provenance du minerai d'argent utilisé.

Enfin, une conclusion présentera une synthèse des différents résultats obtenus et proposera quelques perspectives à la poursuite de ces travaux.

Chapitre I

Les faisceaux d'ions rapides au service de l'analyse des objets du patrimoine

I.1 Les méthodes d'analyse par faisceaux d'ions

L'analyse par faisceaux d'ions, ou "Ion Beam Analysis IBA" (en anglais) regroupe l'ensemble des méthodes d'analyses basées sur l'interaction d'un faisceau de particules chargées (par exemple des protons, particules alpha ...) avec la matière. Une information sur la composition de la matière peut être extraite à partir de la détection des conséquences de l'interaction avec les ions. Les différentes méthodes d'analyses IBA se basent soit sur la détection des ions incidents (par exemple RBS, STIM), soit de particules (comme ERDA ou NRA) ou de rayonnements (comme PIXE, PIGE, IBIL) émis suite à l'interaction. Les principales méthodes d'analyses par faisceaux d'ions sont présentées sur la figure I.1.

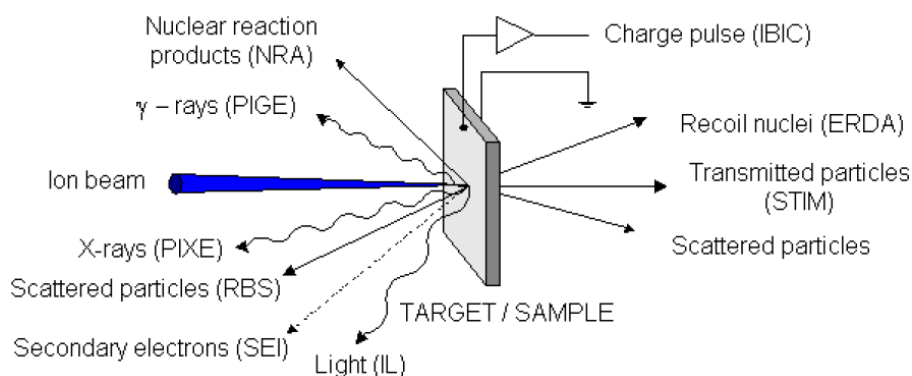


FIGURE I.1 : Illustrations des différentes méthodes d'analyses par faisceaux d'ions [14]

Les différentes méthodes peuvent être réalisées directement à l'air ou dans le vide. L'utilisation de méthodes d'analyse à l'air est un atout important pour les objets du patrimoine, en limitant les contraintes liées à la mise sous vide de l'objet. Les principales méthodes utilisées pour l'analyse d'objets du patrimoine sont brièvement décrites ci-dessous.

Rutherford Backscattering Spectroscopy - RBS

Cette méthode se base sur la rétrodiffusion élastique à grand angle ($> 90^\circ$) de l'ion incident, sous vide. Elle permet d'effectuer une analyse multiélémentaire [15] avec une sensibilité de 100 à 1000 ppm, mais aussi de déterminer la stratification de l'échantillon [16], pour des éléments ayant un numéro atomique $Z > 5$. L'épaisseur d'analyse de l'échantillon est de l'ordre de quelques microns.

Nuclear reaction products - NRA

Cette méthode est basée sur la détection de particules chargées produites par réaction nucléaire entre le projectile et la cible. Le principe de la méthode réside dans le fait de détecter une particule chargée et de déterminer les réactions nucléaires ayant pu la produire. Elle est plutôt utilisée à faible énergie, pour limiter les nombres de voies de réactions possibles. Elle permet d'effectuer une quantification des éléments légers ($Z < 15$) [17] avec une sensibilité de 1 à 1000 ppm, ainsi que la détermination des stratifications sur une profondeur de l'ordre du micron.

Elastic Recoil Detection Analysis

Lors de l'interaction d'un ion incident avec la matière, par effet de recul élastique, un atome de l'échantillon peut être éjecté. La méthode se base sur la détection de cet atome, permettant de sonder l'échantillon mince sur une profondeur de 100 à 500 nm avec une sensibilité de 10 à 1000 ppm. Pour cela, il est nécessaire que la masse de l'ion incident soit plus importante que celle de l'atome cible. Cette méthode est particulièrement efficace pour la détection des éléments légers (H, ...).

Ion Beam Induced Luminescence

Le principe de cette méthode est de détecter les rayonnements électromagnétiques, de l'infrarouge à l'ultraviolet en passant par le visible, émis lors du passage des ions dans l'échantillon. Cette méthode est sensible aux liaisons chimiques et à la

structure de l'échantillon. En effet, le rayonnement provient de l'interaction de l'ion incident avec les électrons les plus externes. Elle peut être utilisée pour la détection d'impuretés [18] jusqu'à une profondeur d'environ $10\mu m$.

Particle Induced X-ray Emission - PIXE

L'analyse multiélémentaire est réalisée par la détection et la quantification des rayons X émis suite à l'ionisation des atomes par des particules chargées. Cette méthode d'analyse présente une bonne sensibilité (typiquement de 5 à 100 ppm), pour les éléments avec un numéro atomique $Z > 12$. La profondeur d'analyse avec un faisceau de basse énergie (quelques MeV) est de 0,1 à quelques $10\mu m$ [19, 20].

Particle Induced Gamma-ray Emission - PIGE

Comme pour la méthode NRA, la méthode PIGE est basée sur les conséquences des réactions nucléaires entre le faisceau de particules chargées (protons, deutons, particules alpha) et le milieu. Suite à la réaction nucléaire, les rayonnements gamma émis sont détectés, permettant l'identification et la quantification des éléments légers ($Z < 12$) [9]. C'est pourquoi cette méthode est généralement couplée à la méthode PIXE afin de permettre la détection de l'ensemble des éléments.

La combinaison de plusieurs méthodes IBA afin d'augmenter les informations collectées lors de l'irradiation est appelée technique IBA totale. Ce travail de recherche a porté sur la méthode PIXE à haute énergie. La suite de ce chapitre va détailler les interactions des rayonnements avec la matière nécessaires à la compréhension de la méthode PIXE. Quelques applications de la méthode PIXE vont être présentées, ainsi qu'une discussion sur l'apport de la méthode PIXE à haute énergie pour l'analyse d'objets du patrimoine.

I.2 La mise à disposition d'accélérateurs du monde médical pour l'analyse d'objets du patrimoine

L'utilisation de faisceaux d'ions légers dans le domaine médical concerne deux principales applications : la radiothérapie et la production de radioisotopes. Tout d'abord, la radiothérapie par faisceaux d'ions légers connaît un essor important depuis une décennie en Europe avec l'ouverture d'une vingtaine de centres de protonthérapie dans toute l'Europe [21]. Si cette technique n'est pas nouvelle, proposée dès 1946

par R. Wilson [22], elle connaît un essor récent de par les progrès technologiques et les indications médicales ciblées. L'utilisation de particules chargées légères permet d'avoir une meilleure distribution de dose que la radiothérapie de rayons X dite conventionnelle [21]. La figure I.2 présente la dose déposée en fonction de la profondeur dans les tissus pour différentes techniques de radiothérapie. L'utilisation d'un faisceau d'ions légers permet de limiter la dose délivrée aux organes sains à proximité de la tumeur, tout en permettant un dépôt massif d'énergie, correspond au pic de Bragg, à l'emplacement de la tumeur.

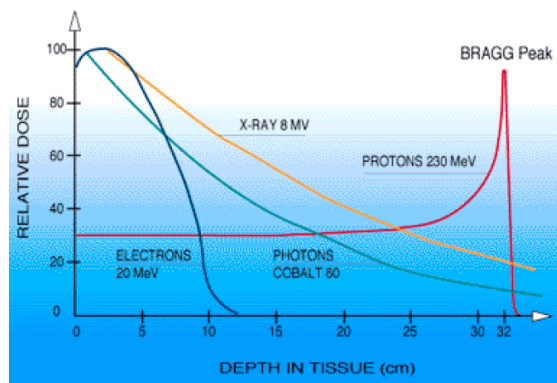


FIGURE I.2 : Dose relative déposée en fonction de l'épaisseur de tissu (équivalent eau) pour différentes particules et photons [23])

La seconde application concerne l'utilisation d'accélérateurs pour la production de radioisotopes [24]. Ces radioisotopes peuvent être produits pour la thérapie, le diagnostic, ou les deux (théranostique). Si quelques radioisotopes sont couramment utilisés en clinique (^{99m}Tc , ^{18}F , ^{131}I , etc.), des recherches sont en cours pour identifier de nouveaux radioisotopes [25] et les meilleures voies de production associées [26].

Cependant, une très bonne maîtrise du faisceau et de son parcours est cruciale pour permettre une utilisation fiable d'ions légers pour la lutte contre le cancer. Au-delà du contrôle habituel de la dose délivrée à l'aide de chambres d'ionisation, de nouvelles méthodes sont en cours de développement, basées notamment sur la détection des électrons secondaires émis lors de l'interaction avec une cible métallique interceptive pour déterminer la géométrie du faisceau et son intensité [27], la mesure des gamma prompts [28] ou du rayonnement de freinage [29] émis directement par le milieu irradié.

Ces dernières années, en France, mais aussi en Europe et dans le monde entier, de nouveaux accélérateurs ont vu le jour, que ce soit pour la production de radioisotopes ou pour la hadronthérapie. Et le nombre de machines va encore augmenter dans les prochaines années.

L'utilisation de ces accélérateurs pour effectuer des analyses par faisceaux d'ions est donc envisageable, de façon annexe, sans nuire à l'utilisation clinique principale tout en augmentant le cycle utile de ces machines. La présence de physiciens compétents et de moyens de détection adaptés permet d'envisager d'y développer la méthode PIXE pour par exemple l'analyse d'objets du patrimoine avec des faisceaux de haute énergie.

I.3 Interactions rayonnement matière dans le domaine de la méthode PIXE à haute énergie

On distingue deux processus distincts d'interaction rayonnement matière mis en jeu lors de l'utilisation de la méthode PIXE :

- dans un premier temps, les phénomènes d'interaction des ions incidents avec la matière, induisant l'émission des rayons X caractéristiques,
- dans un second temps, les phénomènes d'interaction des rayons X émis avec la matière.

I.3-1 Interaction des ions rapides avec la matière

Des faisceaux d'ions légers de 10 à 68 MeV ont été utilisés lors de ce travail de thèse. Dans ce cas, l'énergie cinétique des ions est grande devant la vitesse des électrons des cortèges atomiques, les ions incidents sont considérés comme des ions rapides. Ils vont pouvoir interagir avec les électrons de l'atome, mais également avec son noyau. Comme nous le verrons plus loin, nous nous intéresserons dans cette thèse essentiellement aux émissions de rayons X provenant des transitions vers la couche K, dont la section efficace d'ionisation est maximale dans ce domaine d'énergie pour les éléments de numéros atomiques intermédiaires [12].

I.3-1-a Interaction avec les électrons et émissions des rayons X

L'ion rapide va de façon prépondérante interagir avec les électrons du cortège électronique, en transférant tout ou partie de son énergie. Ce transfert d'énergie va entraîner l'excitation ou l'ionisation de l'atome.

Si le transfert d'énergie est supérieur à l'énergie de liaison de l'électron alors ce dernier va être éjecté du cortège électronique. L'atome est alors dans un état ionisé (voir figure I.3).

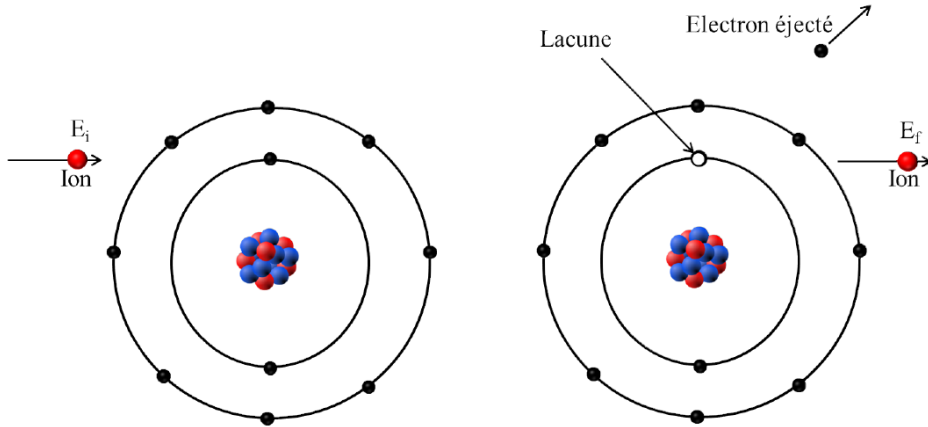


FIGURE I.3 : Schéma de principe de l'ionisation d'un atome par un ion (extrait de [8])

Si le transfert d'énergie est inférieur à l'énergie de liaison de l'électron, alors ce dernier va rester dans le cortège électronique, mais en occupant une couche électronique supérieure. L'atome est alors excité. Dans les deux cas, l'atome va revenir à son état fondamental en effectuant un réarrangement électronique. Lors de ce réarrangement, l'excédent d'énergie est dissipé soit par émission d'un photon soit par transfert à un électron du cortège électronique. Cet électron, appelé électron Auger, est éjecté avec une énergie cinétique égale à l'énergie de la transition moins l'énergie de liaison de l'électron.

Le pouvoir d'arrêt du milieu

Du fait de ses interactions successives, l'ion incident va perdre tout ou partie de son énergie le long de son parcours. On définit le pouvoir d'arrêt massique comme la combinaison du pouvoir d'arrêt massique électronique (interaction avec les électrons $\left(\frac{dE}{dx}\right)^{elec}$ et le pouvoir d'arrêt massique nucléaire (interaction coulombienne avec le noyau $\left(\frac{dE}{dx}\right)^{nuc}$:

$$S(E) = -\frac{1}{\rho_{ech}} \frac{dE}{dx} = -\frac{1}{\rho_{ech}} \left(\left(\frac{dE}{dx}\right)^{elec} + \left(\frac{dE}{dx}\right)^{nuc} \right) \quad (I.1)$$

où ρ_{ech} est la densité de l'échantillon.

Aux énergies utilisées lors de nos expériences, la perte d'énergie associée à la déviation coulombienne est généralement négligeable devant la perte d'énergie électronique (voir figure I.4). La perte d'énergie électronique peut être estimée à l'aide

de la formule de Bethe-Bloch :

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi Z_i^2 e^4 N_Z Z_c}{(4\pi\epsilon_0)^2 m_e v_i^2} \left(\ln \frac{2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2}{I} - \beta^2 \right) \quad (I.2)$$

avec z et Z les numéros atomiques respectivement de l'ion incident et de l'atome cible, c la vitesse de la lumière, v la vitesse de l'ion incident, m_e la masse de l'électron et e la charge élémentaire, N_Z le nombre d'atomes de numéro atomique Z par unité dans le volume, et I le potentiel d'excitation et d'ionisation moyen de l'atome cible. Les paramètres β et γ proviennent de la relativité restreinte : $\beta = \frac{v}{c}$ et $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$.

À titre d'illustration, la figure I.4 présente le pouvoir d'arrêt massique du laiton, qui entre dans la composition des matrices de sceaux qui seront étudiées au chapitre V, en fonction de l'énergie des protons incidents. Ce pouvoir d'arrêt a été déterminé à l'aide du logiciel SRIM pour une matrice de laiton (Cu(62%at.), Zn(35%at.) et Pb(3%at.)), de densité $8,3697g.cm^3$. Le logiciel SRIM est basé sur la formule de Bethe-Bloch et permet de simuler la perte d'énergie et le parcours des ions dans la matière. La matière simulée peut être composée de différentes couches [30, 31]. La composante liée à l'interaction coulombienne est bien négligeable devant celle liée à l'interaction électronique. De plus, on peut constater que, à partir de quelques centaines de keV, plus l'énergie du proton augmente, plus la valeur du pouvoir d'arrêt massique diminue. Aussi le parcours de protons de 68 MeV sera plus grand que celui de protons de 3 MeV (7,5 cm pour les protons de 68 MeV et $40\mu m$ pour les protons de 3 MeV), ce qui permet d'ioniser plus en profondeur.

Nous mettons là en évidence deux avantages de la méthode PIXE à haute énergie : limiter les risques d'endommagement liés à l'irradiation pour les objets analysés (notamment lorsque leur épaisseur est telle que le faisceau les traverse) et pouvoir ioniser et détecter les éléments se trouvant en profondeur.

Classification des transitions et les raies associées

En utilisant le modèle en couches atomiques, les états électroniques sont définis en fonction de trois nombres quantiques n , l et j . Le nombre quantique principal n indique la couche électronique d'appartenance de l'électron tel que : K pour $n = 1$, L pour $n = 2$, M pour $n = 3$, etc. l est le nombre quantique orbital et $j = l + s$ avec s le spin de l'électron. Seules certaines transitions électroniques sont permises en respectant les règles de sélection suivantes :

$$\Delta l = \pm 1, \Delta j = 0 \text{ ou } \pm 1.$$

I.3. Interactions rayonnement matière dans le domaine de la méthode PIXE à haute énergie

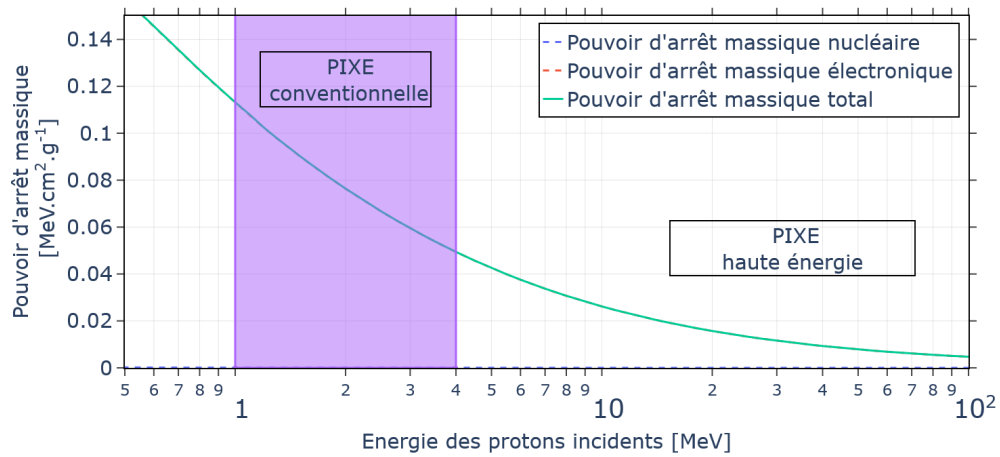


FIGURE I.4 : Pouvoir d'arrêt massique d'une matrice de laiton pour des protons en fonction (SRIM)

En appliquant ces règles de sélection, les transitions autorisées sont repérées sur la figure I.5.

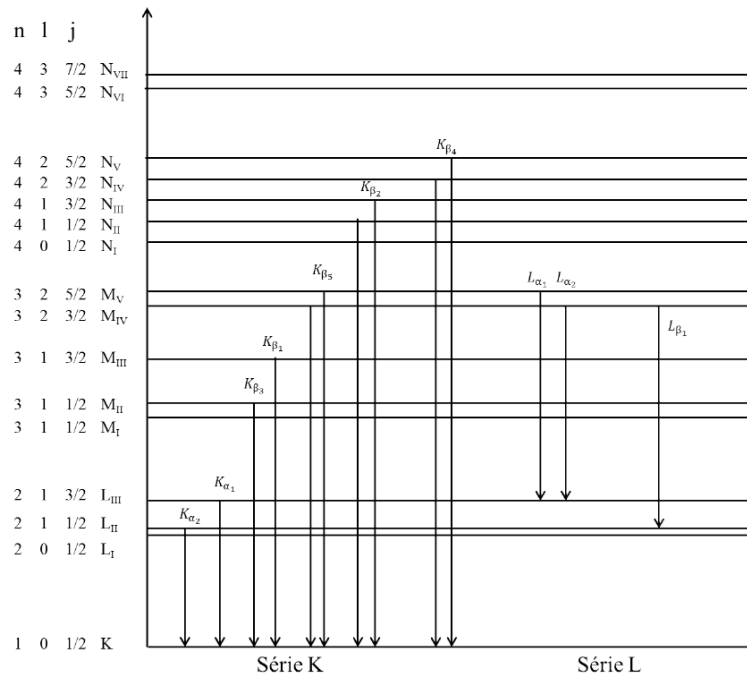


FIGURE I.5 : Schéma des différents états électroniques en fonction des nombres quantiques. Les flèches verticales indiquent les transitions électroniques permises.(extrait de [8])

Notation : dans l'ensemble de ce document, nous appliquerons la même nomenclature des transitions que Scofield et al. [32] :

- $K_{\beta'_1} = K_{\beta_1} + K_{\beta_3} + K_{\beta_5}$;

- $K_{\beta'_2} = K_{\beta_2} + K_{\beta_4}$;
- $K_{\beta} = K_{\beta'_1} + K_{\beta'_2}$;
- $K_{\alpha} = K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2}$.

Du fait de la variation de l'énergie des différentes couches en $\frac{Z}{n^2}$, la séparation en énergie des raies K est bien meilleure que celles des raies L ; et de même, les raies K d'éléments différents seront également mieux séparées en énergie.

En effet, plus l'élément aura un numéro atomique Z élevé, plus l'énergie caractéristique des rayons X de l'élément sera importante et dissociée des émissions voisines. L'analyse à l'aide des raies K est facilitée également par leur nombre moins important que les raies L.

Section efficace d'ionisation

La section efficace d'ionisation σ_i décrit la probabilité d'ionisation lors de l'interaction d'un ion avec le cortège électronique et exprimée en barn. La figure I.6 montre la section efficace d'ionisation de la couche K en fonction du numéro atomique pour des énergies de protons de 3 MeV et 68 MeV. Cette figure a été réalisée à l'aide du logiciel ISICS permettant de modéliser le modèle RECPSSSR de la section efficace d'ionisation (voir Chapitre II). Pour les éléments au-delà du titane ($Z=22$), au fur et à mesure que le numéro atomique augmente, l'écart entre la section efficace d'ionisation lors de l'irradiation par des protons de 68 MeV devient de plus en plus important au regard de l'irradiation par des protons de 3 MeV. Cela montre l'intérêt d'utiliser les raies K avec un faisceau de haute énergie. Cette section efficace d'ionisation est détaillée dans le chapitre II.

Rendement de fluorescence

Comme nous l'avons déjà signalé, la désexcitation d'un atome excité peut se faire soit par l'émission de photons, soit par l'émission d'électrons Auger. On définit le rendement de fluorescence comme le rapport du nombre de transitions entraînant l'émission d'un rayon X sur le nombre d'ionisations de la couche. Cette grandeur d'importance pour les analyses PIXE sera présentée et discutée dans le chapitre II.

I.3-1-b Interaction avec le noyau

Lorsqu'un ion est suffisamment rapide pour pouvoir franchir la barrière coulombienne et interagir avec le noyau, des réactions nucléaires deviennent possibles. Dans le cas d'un processus élastique, l'énergie cinétique de la particule de masse réduite μ

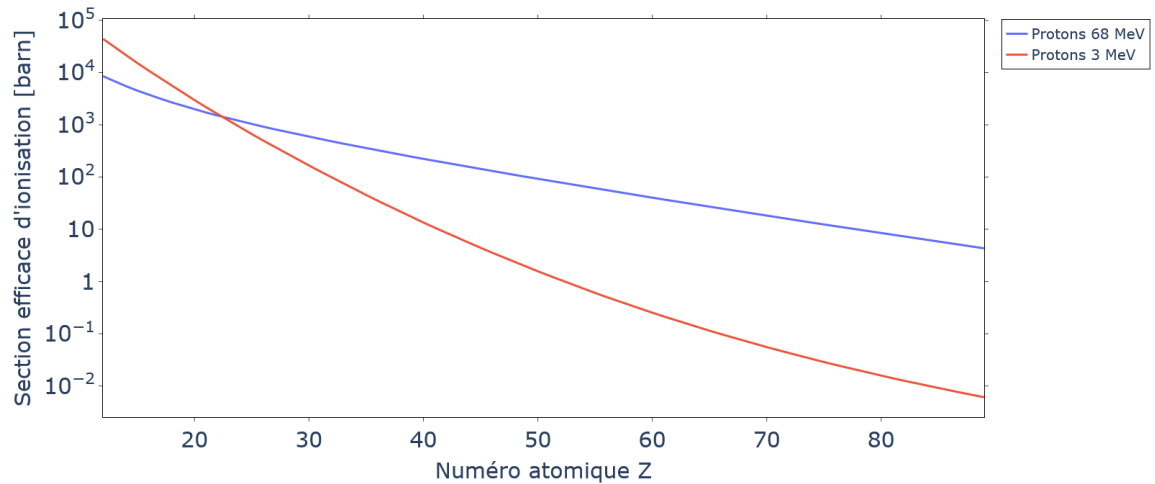


FIGURE I.6 : Sections efficaces d'ionisation de la couche K par des protons de 3 MeV (trait rouge) et 68 MeV (trait bleu) (ISICS)

(voir eq. II.1) est conservée. Cette interaction n'a pas d'impact sur la perte d'énergie des ions dans la matière, mais va provoquer une dispersion spatiale du faisceau d'ions. Lors des processus inélastiques, il apparaît une modification de l'énergie des ions incidents entraînant de plus une dispersion énergétique du faisceau. Enfin, lors d'une réaction nucléaire, il peut y avoir disparition de l'ion incident. Les réactions nucléaires peuvent également entraîner l'émission de particules ou rayonnements (neutrons, photons gamma) qui pourront générer du bruit de fond dans les expériences d'analyse par faisceaux d'ions.

I.3-2 Interaction des photons émis avec la matière

Suite au passage d'un faisceau d'ions dans la matière, il va y avoir des émissions de photons X. Ces photons peuvent interagir à leur tour avec le milieu par diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh), par effet photoélectrique ou par diffusion Compton. Les rayonnements X ne sont pas suffisamment énergétiques pour pouvoir interagir par création de paires.

I.3-2-a Interaction photoélectrique

Lorsqu'un photon subit un effet photoélectrique, il dépose toute son énergie dans la matière. Si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron, alors un électron du cortège électronique va être éjecté. L'énergie de l'électron est donnée par la relation :

$$E_e = E_X - E_L. \quad (\text{I.3})$$

Cette interaction n'est possible qu'avec des électrons liés, car l'atome doit absorber une partie de l'énergie afin de maintenir à l'équilibre l'impulsion totale. Cette interaction est plus probable avec les électrons des couches les plus internes (couche K) lorsque l'énergie du photon est suffisante.

Lors de nos mesures, la détection des rayonnements X est principalement due à un effet photoélectrique des photons X dans le cristal du détecteur, l'énergie étant finalement déposée par interaction du photoélectron. Si l'effet photoélectrique a lieu en limite du détecteur, il y a une possibilité pour que le rayonnement X émis lors du réarrangement électronique sorte du détecteur. Ce qui entraîne une diminution de l'énergie détectée, et ainsi la création d'un pic d'échappement.

I.3-2-b Diffusion Compton

Une partie de l'énergie du rayon X peut être transmise à un électron (libre ou lié), ainsi qu'une partie de son impulsion, c'est la diffusion Compton. Lorsque le rayon X interagit par effet Compton, il transfère une partie de son énergie à l'électron en suivant la relation suivante :

$$E_e = E_\gamma - E'_\gamma. \quad (\text{I.4})$$

Le photon lui est diffusé à un angle θ avec une énergie :

$$E'_\gamma = \frac{E_\gamma}{1 + \left(\frac{E_\gamma}{m_e c^2}\right) (1 - \cos \theta)}. \quad (\text{I.5})$$

Si ce mode d'interaction est négligeable devant l'effet photoélectrique pour les photons X émis lors de la désexcitation des atomes, ce n'est plus le cas pour les photons gamma pouvant être produits par réactions nucléaires, ce qui engendre du bruit de fond dans nos détecteurs.

I.3-2-c Atténuation des photons

Lorsqu'un photon traverse la matière, il interagit avec le milieu, par les processus décrits précédemment. Le nombre de photons transmis est décrit par la relation suivante :

$$N = N_0 \exp(-\mu_{att}d) \quad (\text{I.6})$$

avec N_0 le nombre de photons initial, μ_{att} le coefficient d'atténuation linéique en cm^{-1} et l'épaisseur du milieu traversé d .

La section efficace totale d'interaction en cm^2 est définie par l'équation suivante :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{photo} + \sigma_{Compt} + \sigma_{Paire}. \quad (I.7)$$

I.4 Quantification à l'aide de la méthode PIXE

La méthode d'analyse PIXE, *Particle Induced X-ray Emission* [33], est basée sur l'identification et la quantification des différentes raies dans le spectre de rayons X émis par un échantillon irradié afin de déterminer la fraction massique des différents éléments détectés. Un échantillon qui présente une répartition uniforme des éléments dans la zone analysée sera considéré comme un échantillon homogène. Dans le cas d'un échantillon homogène, le nombre N_{XK_i} de rayons X détectés pour une transition K_i est donné par la relation :

$$N_{XK_i} = N_p \cdot N_Z \cdot \omega_K \cdot b(K_i) \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \int_{Ef}^{E_0} \sigma_i(E) \cdot \exp(-\mu_c \xi) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (I.8)$$

avec N_p le nombre de particules incidentes, N_Z le nombre d'atomes cible par unité de volume, ω_K le rendement de fluorescence de la couche K, b l'intensité relative de la raie considérée, $\varepsilon^{tot} = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon$ l'efficacité totale de détection par photon émis, E_0 l'énergie de la particule incidente et E_f l'énergie à la sortie (égale à 0 si la particule s'arrête dans l'échantillon), σ_i la section efficace d'ionisation de la couche K, μ_c le coefficient d'atténuation linéique de la cible, et ξ est déterminé par la relation suivante :

$$\xi = \frac{\cos \phi}{\cos \theta} \int_E^{E_0} \left(\frac{dE'}{dx} \right)^{-1} dE' \quad (I.9)$$

avec ϕ l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la cible et θ l'angle entre le détecteur et la normale à la cible.

Dans le cas d'une cible mince, lorsque le parcours de l'ion est grand par rapport à l'épaisseur de la cible, la perte d'énergie de l'ion dans la cible est négligeable, et la section efficace d'ionisation peut être considérée comme équivalente à la moyenne des sections efficaces d'ionisation. L'équation précédente peut être simplifiée par

l'équation suivante :

$$N_{XK_i} = N_p \cdot N^Z \cdot \omega_K \cdot b(K_i) \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \cdot \overline{\sigma_i(E)} \int_{E_f}^{E_0} \exp(-\mu_c \xi) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE; \quad (I.10)$$

$$N_{XK_i} = N_p \cdot N^Z \cdot \omega_K \cdot b(K_i) \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \cdot \overline{\sigma_i(E)} \int_{E_f}^{E_0} \exp \left(-\mu_c \frac{\cos \phi}{\cos \theta} \int_E^{E_0} \left(\frac{dE'}{dx} \right)^{-1} dE' \right) \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE. \quad (I.11)$$

On effectue un changement de variable afin d'intégrer selon l'axe du faisceau x et selon l'axe du détecteur x' :

$$N_{XK_i} = N_p \cdot N^Z \cdot \omega_K \cdot b(K_i) \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \cdot \overline{\sigma_i(E)} \int_0^{\frac{d_c}{\cos \theta}} \exp \left(-\mu_c \frac{\cos \phi}{\cos \theta} \int_0^x dx' \right) dx \quad (I.12)$$

avec d_c l'épaisseur de la cible,

$$N_{XK_i} = N_p \cdot N^Z \cdot \omega_K \cdot b(K_i) \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \cdot \overline{\sigma_i(E)} \cdot \frac{1}{\frac{\mu}{\rho} \rho_c} \left(1 - \exp \left(-\mu_c \frac{d_c}{\cos \theta} \right) \right). \quad (I.13)$$

I.4-1 Quantification absolue

La quantification absolue se base sur l'équation I.8 pour les matrices épaisses, ou l'équation I.13 pour les matrices assimilables à des cibles minces. Il est ainsi nécessaire de connaître l'ensemble des paramètres de l'équation pour appliquer directement la quantification absolue.

Lorsque l'objectif est d'identifier un élément trace, si la composition de la matrice (en éléments majeurs ou mineurs) est connue, alors il est possible d'utiliser directement les équations I.8 ou I.13 en fonction de l'épaisseur de la matrice. Le coefficient d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ est indépendant de la concentration des éléments traces. La fraction massique est définie par la relation suivante :

$$a^Z = \frac{\rho^Z}{\rho_c} \quad (I.14)$$

avec ρ^Z et ρ_c les densités de l'élément Z et de la cible respectivement.

Dans le cas où la composition de la matrice n'est pas disponible et que l'objectif est de quantifier des éléments non trace, le coefficient d'atténuation massique devient dépendant des éléments à quantifier. Pour déterminer la concentration des différents éléments, il est possible d'utiliser une méthode itérative qui va au fur et à

mesure modifier le coefficient d'atténuation massique en adaptant la fraction massique des différents éléments. Néanmoins il est nécessaire de bien connaître les autres paramètres des équations I.8 et I.13.

À haute énergie, l'analyse d'un échantillon pourra se faire également par la méthode itérative. L'utilisation d'un faisceau de haute énergie va permettre de s'affranchir des variations de la section efficace d'ionisation, ce qui simplifie la méthode.

Dans les différents cas, il est nécessaire de connaître la section efficace d'ionisation. Si à basse énergie, la section efficace d'ionisation est bien documentée, ce n'est pas le cas pour les hautes énergies. Ce manque de données expérimentales ne permet pas de valider l'extrapolation de modèles empiriques, semi-empiriques ou théoriques essentiellement développés à partir des données à basse énergie. Une partie de ce travail de thèse est dédié à des mesures de sections efficaces d'ionisation afin de compléter les bases de données à haute énergie.

I.4-2 Quantification relative

Une autre solution pour la quantification est d'utiliser un échantillon de référence. En supposant la composition des matrices similaires, l'équation I.8 va se simplifier en écrivant le rapport des nombres de rayons X détectés indépendant du nombre de particules incidentes, de l'efficacité de détection, du rendement de fluorescence, ainsi que de l'intensité relative de la raie.

Dans le cas d'une cible épaisse, la normalisation est définie par l'équation suivante :

$$\frac{\left(\frac{N_{XK_i}}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_{XK_i}}{N_p}\right)_{ref}} = \frac{N^Z \int_{Ef}^{E_0} \sigma_i(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE}{N_{ref}^Z \int_{Ef'}^{E_0} \sigma_i(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1} dE}. \quad (\text{I.15})$$

La composition chimique de l'échantillon et de l'échantillon de référence étant considérée comme similaire, une relation linéaire entre les pertes d'énergies peut être effectuée, avec p un facteur de proportionnalité :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} = p(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1}. \quad (\text{I.16})$$

Comme la composition est similaire, la perte d'énergie ne va que peu varier entre les deux échantillons. L'énergie Ef finale des ions dans l'échantillon sera équivalente à celle dans l'échantillon de référence, ce qui nous permet de prendre une moyenne

pour le facteur p .

$$\frac{\left(\frac{N_{XK_i}}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_{XK_i}}{N_p}\right)_{ref}} = \frac{N^Z p(E) \int_{E_f}^{E_0} \sigma_i(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1} dE}{N_{ref}^Z \int_{E_f}^{E_0} \sigma_i(E) \left(\frac{dE}{dx}\right)_{ref}^{-1} dE}. \quad (I.17)$$

On obtient le nombre d'atomes par volume de l'élément Z :

$$N^Z = N_{ref}^Z \frac{1}{p(E)} \frac{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)_{ref}}. \quad (I.18)$$

Dans le cas d'une cible mince :

$$\frac{\left(\frac{N_{XK_i}}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_{XK_i}}{N_p}\right)_{ref}} = \frac{N^Z \cdot \overline{\sigma_i(E)} \cdot \frac{1}{\mu_c} \left(1 - \exp\left(-\mu_c \frac{d_c}{\cos\theta}\right)\right)}{N_{ref}^Z \cdot \overline{\sigma_i(E)} \cdot \frac{1}{\mu_{ref}} \left(1 - \exp\left(-\mu_{ref} \frac{d_c}{\cos\theta}\right)\right)_{ref}}. \quad (I.19)$$

La composition est similaire $\mu_c \approx \mu_{ref}$ et la section efficace est également semblable.

$$N^Z = N_{ref}^Z \frac{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)}{\left(\frac{N_X^Z}{N_p}\right)_{ref}}. \quad (I.20)$$

Il est donc possible de réaliser une quantification à l'aide de la méthode HEPIXE, soit en ayant connaissance des différents paramètres de l'équation I.13 soit en utilisant un échantillon de référence.

I.5 Applications de la méthode PIXE à haute énergie (HE-PIXE)

I.5-1 Applications réalisées à l'aide de la méthode PIXE avec des ions légers de quelques dizaines de MeV/u

Une première analyse à l'aide de PIXE à haute énergie a été réalisée par C. Pineda et al. [34] avec des faisceaux de protons de 66 et 85 MeV pour l'analyse de minerais géologiques de carbonatite. La méthode PIXE à haute énergie était bien adaptée à cet échantillon composé d'éléments lourds, ne permettant pas d'utiliser la méthode PIXE à basse énergie du fait du recouvrement des raies L des différents éléments.

A. Denker et al. ont réalisé l'étude d'un grand nombre d'objets du patrimoine en l'espace de 6 ans. Les expériences se sont déroulées au centre de protonthérapie d'Hahn-Meitner-Institut en Allemagne dont l'accès était possible les nuits pendant une semaine par mois [2]. Des collections de verres plombés modernes et de verres datant d'il y a 300 ans ont été analysées [2]. Dont de nombreuses pièces de monnaie : des pièces romaines en cuivre [35], des pièces provenant de la horde de Tulln [3], mais aussi un très grand lot de 530 pièces d'argent [36] et enfin des pièces présentant une couche importante de patine empêchant toute analyse par PIXE à basse énergie sans détériorer l'objet [5]. En objet métallique, il y a aussi eu des médailles du musée historique d'Allemagne [37], des ceintures à boucles de 1940-1973 [37], des objets métalliques mérovingiens [38] ou encore un scarabée égyptien en or [39]. Le dernier type d'objet d'analyse concerne des tableaux, un tableau de Flemish et une copie d'un tableau d'Allori [4], avec l'identification des différents pigments utilisés. Au cours de ces nombreuses séries de mesures, ils ont montré que la méthode PIXE HE n'entraînait pas d'endommagement et que cela permettait d'obtenir une information en profondeur au-delà d'une couche de corrosion, de patine ou encore de vernis. Les différentes études ont permis de développer la méthode HE-PIXE pour l'analyse au-delà de la surface, l'identification et la caractérisation de différentes couches de matières ainsi que l'identification des pigments utilisés dans les peintures (à l'exception de l'Ultramarine qui ne contient que des éléments légers non détectables avec la méthode PIXE).

Enfin, un autre exemple d'analyse par la méthode PIXE est celui d'A. Subercaze et al. [11] qui ont montré la capacité d'effectuer une analyse quantitative par la méthode PIXE sur un échantillon multicouche dont on ne connaît pas la concentration. La méthode utilise le rapport de l'intensité des raies d'émission caractéristiques $\frac{K_\beta}{K_\alpha}$, qui ne dépend pas de l'énergie des particules incidentes, mais est influencé par la présence d'une couche atténuante en amont de la couche émettrice de rayons X. En se basant sur ce principe, ils ont pu montrer un protocole permettant de retrouver les différentes couches présentes et leurs épaisseurs.

I.5-2 Effets de l'irradiation sur la matière

I.5-2-a Études d'endommagements pour les analyses par faisceaux d'ions

Tout d'abord, L. Bertrand et al. [40] propose une définition de l'endommagement. L'endommagement sera effectif quand une altération est visuellement identifiée et l'on parlera d'effet induit par la radiation pour parler des effets non visibles. Afin de

pouvoir suivre l'irradiation d'une œuvre, ils proposent de mettre en place un "passeport" d'analyse par irradiation afin de pouvoir évaluer la totalité des rayonnements reçus par les différentes œuvres.

La question de l'endommagement est un point important de la méthode PIXE et des méthodes IBA en général et en particulier pour les couches organiques en surface. Une étude de T. Calligaro et al. [41] a montré qu'en dessous de $1\mu C/cm^2$, il n'y avait pas de marque de détérioration de l'œuvre. A. Zucchiatti et al. [42] ont confirmé que cette valeur permettait de s'assurer d'un non-endommagement des œuvres.

À haute énergie, le parcours des ions est plus important qu'à basse énergie. Le dépôt d'énergie sera plus faible à haute énergie, dans le cas où le faisceau ne s'arrête pas dans l'échantillon. Et afin de permettre une analyse des œuvres en sécurité, le maintien d'une fluence à $1\mu C/cm^2$ permet d'avoir une marge importante pour les risques d'endommagement.

I.5-2-b Activation

Suite aux réactions nucléaires, un échantillon peut devenir radioactif. Pour les produits de réaction à durée de vie courte, il suffit d'attendre pour que l'activité redevienne à son niveau normal et éviter tout risque lors de la manipulation de l'échantillon. Selon la nature du projectile et de l'échantillon, certaines réactions nucléaires vont produire quelques éléments à durée de vie longue, dont l'activité sera d'autant plus négligeable que leur durée de vie sera longue ($A = \lambda N$, avec λ la constante radioactive).

Afin de limiter ces effets de l'irradiation sur la matière, l'une des solutions est de diminuer l'intensité du faisceau et/ou le temps d'irradiation. Une autre solution est de déterminer l'énergie du faisceau la plus adaptée à l'échantillon afin de limiter ces réactions nucléaires.

I.5-3 Apports et limites de la méthode HE-PIXE

Par rapport à la méthode PIXE usuelle avec des énergies de quelques MeV, une limitation peut être avancée : en cas d'analyse d'un objet épais, les réactions nucléaires vont entraîner une activation de l'échantillon. Plus l'énergie du faisceau est grande, plus la production nucléaire sera importante, augmentant le bruit de fond qui va dégrader l'analyse PIXE.

L'utilisation d'un faisceau de haute énergie offre plusieurs avantages :

- un accès aux accélérateurs médicaux (en dehors des heures d'utilisation),
- une facilité de manipulation du dispositif étant donnée la réalisation des expériences directement à l'air, pouvant se situer à distance de la sortie de la ligne faisceau,
- la possibilité de disposer plusieurs détecteurs en amont de la cible pour quantifier le faisceau (intensité, géométrie) et ce, sans perturber le faisceau,
- une section efficace de production de rayons X de la couche K plus importante pour les éléments ayant un numéro atomique $Z > 30$,
- un risque diminué d'endommagement grâce au faible dépôt d'énergie offrant la possibilité d'analyser les différentes couches de tableaux par exemple.

I.6 Conclusion de ce chapitre

Dans ce chapitre, les différentes notions en lien avec la méthode PIXE HE ont été abordées ainsi que la question de l'endommagement et de l'activation des objets potentiellement causés par l'utilisation d'un faisceau de haute énergie. Le chapitre suivant va être dédié aux bases de données utiles pour l'application de la méthode PIXE à haute énergie, avec, les intensités relatives des raies d'émission, le rendement de fluorescence et la section efficace d'ionisation.

Chapitre II

Sections efficaces d'ionisation et les modèles associés

Comme indiqué dans le chapitre précédent, la connaissance de la section efficace d'ionisation est nécessaire pour réaliser une quantification à l'aide de la méthode PIXE. Plusieurs choix sont possibles pour obtenir cette valeur, soit en utilisant un modèle théorique, soit en utilisant une fonction empirique, ou semi-empirique, ou encore en utilisant des données expérimentales. Les 3 possibilités vont être présentées dans ce chapitre.

II.1 Modèles théoriques

II.1-1 Le modèle de l'approximation d'onde plane de Born (PWBA)

En 1958, Merzbacher et al. proposent un modèle théorique pour les sections efficaces d'ionisation, le modèle "Plane Wave Born Approximation (PWBA)" [43]. Il est basé sur la théorie de la diffusion élastique et l'approximation de Born. La résolution de l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons étant complexe, voir impossible analytiquement, des approximations sont réalisées :

- particules supposées sans spin,
- diffusion de particule unique,
- ondes diffusées des particules cibles non cohérentes,
- états initiaux et finaux considérés comme des ondes planes,
- étude dans le centre de masse.

Dans ce modèle, l'interaction d'une particule incidente de masse m_1 sur une particule cible de masse m_2 est réalisée à l'aide d'un potentiel $V(r_1 - r_2)$ dépendant de la distance entre les deux particules, les distances r_1 et r_2 étant les distances respectives des particules incidentes et cibles. En ce plaçant dans le centre de masse, cela revient à étudier la diffusion d'une particule unique de masse réduite μ par un potentiel $V(r)$.

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{II.1})$$

La particule incidente est orientée selon l'axe Oz et interagissant dans un potentiel statique $V(r)$ situé à l'origine du référentiel et ayant une courte portée.

On définit dans ce cas, la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ comme :

$$dn = F_i \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega = c J_i \frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} d\Omega, \quad (\text{II.2})$$

où dn est le nombre de particules diffusées par unité de temps pour un angle solide $d\Omega$, F_i et J_i sont respectivement le flux incident de particules, le courant de probabilité incident, et c une constante.

Le calcul de section efficace revient à calculer le flux incident de particules et donc le courant de probabilité incident. Pour cela, on utilise l'équation de Schrödinger dépendante du temps $H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$, avec l'hamiltonien :

$$H = H_0 + V(r), \quad (\text{II.3})$$

où H_0 correspond à l'hamiltonien libre (état stationnaire d'une particule libre) et $V(r)$ le potentiel de diffusion.

En considérant les états stationnaires de l'équation de Schrödinger, qui admet des solutions d'énergies E bien définies :

$$\Psi(r, t) = \varphi(r) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right), \quad (\text{II.4})$$

avec $\varphi(r)$ la solution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} + V(r)\right] \varphi(r) = E\varphi(r). \quad (\text{II.5})$$

L'énergie E correspond à l'énergie cinétique de la particule incidente avant l'interaction avec le potentiel $V(r)$. On définit les relations suivantes, où k est le vecteur

d'onde :

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \text{ et } V(r) = \frac{\hbar^2}{2\mu} U(r). \quad (\text{II.6})$$

En appliquant ces relations à l'équation de Schrödinger (eq. II.5), on obtient :

$$\left[\Delta + k^2 - U(r) \right] \varphi(r) = 0. \quad (\text{II.7})$$

On définit, dans ce cas, les états stationnaires de diffusion comme étant les états propres de l'hamiltonien vérifiant les conditions suivantes. Dans le cas où r est grand devant la limite de portée du potentiel, la forme asymptotique de la solution de l'équation de Schrödinger est définie par une superposition d'une onde plane transmise et d'une onde sphérique diffusée dans une direction (θ, ϕ) :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \Psi_k^{diff}(r) \sim \exp(ikr) + f_k(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r}. \quad (\text{II.8})$$

L'amplitude de diffusion $f_k(\theta, \phi)$ prend en compte l'anisotropie de la diffusion. Cela implique que la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ correspond à :

$$\frac{d\sigma(\theta, \phi)}{d\Omega} = |f_k(\theta, \phi)|^2. \quad (\text{II.9})$$

La détermination de la section efficace revient à déterminer l'amplitude de diffusion.

Le potentiel étant indépendant du temps, la résolution de l'équation de Schrödinger est réduite à la détermination des états stationnaires de diffusion, r' étant une distance incluse dans la zone d'effet du potentiel :

$$(\Delta + k^2)\Psi(r') = U(r')\Psi(r'). \quad (\text{II.10})$$

En utilisant la méthode des fonctions de Green, on trouve la solution de l'équation précédente sous la forme :

$$\Psi_k^{diff}(r) = \varphi_0(r) + \int d^3r' G(r - r') U(r') \Psi_k^{diff}(r'). \quad (\text{II.11})$$

La solution dans la forme asymptotique est connue et correspond à la solution de l'équation libre $(\Delta + k^2)\Psi(r') = 0$ donnant $\phi_0(r') = \exp(ikz)$.

On pose une fonction Green sortante $G_+(r)$ telle que $(\Delta + k^2)G(r') = \delta(r)$:

$$G_+(r) = -\frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ikr)}{r}. \quad (\text{II.12})$$

En appliquant cette fonction de Green à l'équation II.11 et en effectuant un développement limité, on obtient, avec k_d le vecteur d'onde diffusé :

$$\Psi_k^{diff}(r) = \varphi_0(r) - \frac{1}{4\pi} \frac{\exp(ikr)}{r} \int d^3r' \exp(-ik_d r') U(r) \Psi_k^{diff}(r'). \quad (\text{II.13})$$

Il est possible de faire de même pour $\Psi_k^{diff}(r')$, et ainsi de suite de proche en proche. Il s'agit du développement de Born. Dans ce modèle PWBA, le développement est limité à l'ordre 1, c'est-à-dire que $\Psi_k^{diff}(r') = \exp(ik_i r')$, une fonction d'onde plane avec k_i le vecteur d'onde incident.

Par identification, on obtient l'expression de l'amplitude de diffusion :

$$f_k(\theta, \phi) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3r' \exp(i(k_i - k_d) r') U(r'). \quad (\text{II.14})$$

En posant $q = k_i - k_d$ comme étant le vecteur d'onde transféré, on peut écrire la section efficace de diffusion dans l'approximation de Born :

$$\frac{d\sigma^{PWBA}(\theta, \phi)}{d\Omega} = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^2} \left| \int d^3r \exp(iqr) V(r) \right|^2. \quad (\text{II.15})$$

Pour la méthode PIXE, l'ionisation est réalisée par une particule incidente chargée. On utilise le potentiel $V(R)$ décrit par Bransden et al. [44] :

$$V(R) = \frac{Z_1 e^2}{4\pi \epsilon_0} \int d^3r \phi_n^*(r) \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{|R - r|} \right) \phi_n(r). \quad (\text{II.16})$$

où Z_1 est le numéro atomique de la particule incidente et R et r respectivement le vecteur position de la particule incidente et celui de l'électron par rapport à l'atome. Et $\phi_n^*(r)$ et $\phi_n(r)$ sont respectivement les fonctions d'ondes initiales et finales de l'électron.

On en déduit la section efficace différentielle d'ionisation suivante :

$$d\sigma_n^{PWBA}(\theta, \phi) = \frac{\mu^2}{4\pi^2 \hbar^4} \frac{v_d}{v_i} \left| \int d^3r d^3R \phi_n^*(r) \exp(iqR) \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_1 e^2}{|R - r|} \phi_n(r) \right|^2 d\Omega \quad (\text{II.17})$$

avec v_d et v_i les vitesses relatives avant et après diffusion.

Cette relation peut être simplifiée en intégrant sur les coordonnées de la particule ainsi qu'en modifiant l'angle de diffusion par le vecteur d'onde transféré q :

$$d\sigma_n^{PWBA}(q) = 4\pi(2j_2 + 1) \left(\frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{Z_1 e^2}{\hbar v_i} \right)^2 \frac{dq}{q^3} \left| \int d^3r \phi_n^*(r) \exp(iqr) \phi_n(r) \right|^2 d\Omega \quad (\text{II.18})$$

où j_2 est le numéro quantique interne de la particule cible.

En introduisant le facteur de forme :

$$F_n(q) = \int d^3r \phi_n^*(r) \exp(iqr) \phi_n(r) \quad (\text{II.19})$$

on obtient la section efficace d'ionisation :

$$d\sigma_n^{PWBA}(q) = 4\pi(2j_2 + 1) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e^2}{\hbar v_i} \right)^2 \frac{dq}{q^3} |F_n(q)|^2 d\Omega \quad (\text{II.20})$$

À partir de cette équation, l'objectif est de calculer la section efficace d'ionisation d'un électron de l'orbite s ($s = K, L_I, L_{II}, \dots$) d'énergie d'ionisation I_{2s} vers un état libre d'énergie ϵ par une particule incidente chargée, tel que

$$\epsilon = I_{2s} + T, \quad (\text{II.21})$$

avec T l'énergie cinétique de l'électron, qui est égale à :

$$T = \frac{\hbar^2 K^2}{2m_e}. \quad (\text{II.22})$$

K étant le vecteur d'onde de la fonction d'onde de l'électron éjecté. La section efficace d'ionisation correspondant à des énergies d'électrons entre ϵ et $\epsilon + d\epsilon$ devient :

$$d\sigma_{\epsilon s}^{PWBA}(q) = 8\pi(2j_2 + 1) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e^2}{\hbar v_i} \right)^2 \frac{dq}{q^3} |F_{\epsilon s}(q)|^2 d\epsilon. \quad (\text{II.23})$$

La conservation de l'énergie contraint les valeurs du vecteur d'onde transféré q :

$$\hbar^2 q_{min}^2 = \hbar^2 (k_i - k_d)^2 = 2\mu (\sqrt{E} - \sqrt{E - \epsilon})^2 \sim \frac{1}{2} \mu \frac{\epsilon^2}{E} = \frac{1}{2} m_1 \frac{I_{2s}^2}{E_1} \quad (\text{II.24})$$

$$\hbar^2 q_{max}^2 = \hbar^2 (k_i + k_d)^2 = 2\mu (\sqrt{E} + \sqrt{E - \epsilon})^2 \sim 8\mu E. \quad (\text{II.25})$$

En introduisant les quantités sans dimension W , k et Q par leurs expressions respectives :

$$W = \frac{\epsilon}{Z_{2s}^2 R}, \quad k = a_{2s} K, \quad Q = a_{2s}^2 q^2 \quad (\text{II.26})$$

avec R la constante de Rydberg (13.6 eV), $a_{2s} = \frac{a_0}{Z_{2s}}$ le rayon effectif de la cible où a_0 est le rayon de Bohr et Z_{2s} la charge électrique effective du noyau de l'atome cible vu par un électron de l'orbite s ($Z_{2K} = Z_2 - 0, 3$ et $Z_{2L_i} = Z_2 - 4, 15$).

La section efficace d'ionisation devient :

$$d\sigma_s^{PWBA}(q) = 4\pi(2j_2 + 1) \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 e^2}{\hbar v_i} \right)^2 \frac{a_0^2}{Z_{2s}^2} \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{dQ}{Q^2} |F_{W_s}(Q)|^2. \quad (\text{II.27})$$

On définit θ_s et η_s qui sont respectivement l'énergie réduite de liaison atome-électron et l'énergie réduite de l'ion, comme deux quantités sans dimension ayant pour expression :

$$\theta_s = n_{2s}^2 \frac{I_{2s}}{R Z_{2s}^2} \quad (\text{II.28})$$

$$\eta_s = \frac{1}{Z_{2s}^2} \left(4\pi\epsilon_0 \frac{\hbar v_i}{e^2} \right)^2 = \frac{m_e E_1}{M_1 Z_{2s}^2 R}. \quad (\text{II.29})$$

La section efficace d'ionisation d'un électron de la couche s par une particule chargée dans l'approximation de Born [45] devient finalement :

$$\sigma_s^{PWBA} = \sigma_{0s} \frac{1}{\eta_s} f_s(\eta_s, \theta_s) \quad (\text{II.30})$$

avec les correspondances suivantes :

$$\sigma_{0s} = 4\pi(2j_2 + 1) \frac{Z_1^2 a_0^2}{Z_{2s}^2 Z_{2s}^2} \quad (\text{II.31})$$

$$f_s(\eta_s, \theta_s) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} dW \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} \frac{dQ}{Q^2} |F_{W_s}(Q)|^2. \quad (\text{II.32})$$

Le facteur de forme $F_{W_s}(Q)$ reflète la transition entre les états électroniques pour l'électron de l'atome-cible initialement dans l'état s et éjecté avec un transfert d'énergie ϵ . Ces facteurs de formes ont été calculés par Benka et al. [46] en utilisant des fonctions d'ondes hydrogénoïdes.

Enfin, une dernière transformation est possible en utilisant la variable ξ mesurant à la fois le temps caractéristique de l'orbite s par rapport au temps de collision, mais aussi permettant de séparer le régime de collision lente ($\xi_s < 1$) et rapide ($\xi_s > 1$) :

$$\xi_s = \frac{2n_{2s}\sqrt{\eta_s}}{\theta_s} \quad (\text{II.33})$$

L'expression de la section efficace d'ionisation du modèle PWBA est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_s^{PWBA} = \sigma_{0s} \frac{1}{\eta_s} F_s(\xi_s, \theta_s). \quad (\text{II.34})$$

Plusieurs anomalies sont identifiées pour ce modèle. Le plus important est l'absence de prise en compte de la déviation coulombienne due au noyau de l'atome-cible. En effet, la déviation coulombienne interdit la pénétration de la particule incidente, d'énergie cinétique E , au-delà de la distance minimale d'approche $d_0 = \frac{2Ze^2}{4\pi\epsilon_0 E}$. Mais aussi, plus la distance entre la particule incidente et le noyau, c'est-à-dire le paramètre d'impact b , est petite, plus la déviation coulombienne sera importante. Enfin, la perturbation des orbites électroniques après le passage de la particule incidente chargée n'est pas prise en compte alors quelle entraîne une augmentation de l'énergie de liaison.

II.1-2 Le modèle ECPSSR (Energy loss Coulomb repulsion Perturbed Stationary State Relativistic theory)

Les corrections successives du modèle PWBA au cours du 20e siècle ont conduit à un nouveau modèle "Energy loss Coulomb repulsion Perturbed Stationary State Relativistic theory - ECPSSR"[47, 48, 49]. Le nom du modèle correspond aux corrections effectuées sur le modèle PWBA. Une correction a été apportée sur la perte d'énergie de la particule incidente lors de l'ionisation ("E"), une autre pour la prise en compte de la déviation coulombienne ("C"), une autre aux énergies de liaisons des électrons ("PSS"), et enfin aux effets dus au caractère relativiste des électrons ("R").

Les différentes corrections vont être succinctement présentées.

II.1-2-a Correction de liaison

Le passage des particules incidentes chargées, lors des processus d'ionisation, va entraîner une perturbation des états atomiques. Dans le cas où la particule incidente (de numéro atomique Z_1) a une vitesse faible ($\xi_s \ll 1$), les états stationnaires perturbés de l'électron de l'atome-cible (de numéro atomique Z_2) correspondent à ceux d'une molécule diatomique avec une distance inter-nucléaire changeante. Quand $Z_1 \ll Z_2$, l'étude des états électroniques est assimilée à l'étude des états électroniques d'un atome de numéro atomique $Z_1 + Z_2$, pour lequel l'approximation de Born est utilisée. Il y a, par conséquent, une augmentation de l'énergie de liaison des électrons entraînant une diminution de la section efficace d'ionisation.

Par contre, si la particule incidente a une vitesse modérée ($\xi_s \approx 1$) ou élevée ($\xi_s \gg 1$), cela va entraîner une perturbation de l'état stationnaire impliquant un effet dit de polarisation. C'est-à-dire que la contribution principale de la section

efficace d'ionisation d'une orbite s est liée aux particules se trouvant à l'extérieur à l'orbite étudiée. Cette contribution va avoir comme conséquence une augmentation de la section efficace d'ionisation. La section efficace d'ionisation peut être corrigée à l'aide de la fonction suivante :

$$\sigma_s^{PSS} = \sigma_s^{PWBA} \left(\frac{\xi_s}{\zeta_s}, \zeta_s \theta_s \right), \quad (\text{II.35})$$

avec

$$\zeta_s = 1 + \frac{2Z_1}{Z_{2s}\theta_s}(g_s - h_s), \quad (\text{II.36})$$

où

$$g_K = \frac{1 + 9\xi + 31\xi^2 + 98\xi^3 + 12\xi^4 + 25\xi^5 + 4,2\xi^5 + 0,515\xi^7}{(1 + \xi)^9}, \quad (\text{II.37})$$

$$g_{L_1} = \frac{1 + 9\xi + 31\xi^2 + 49\xi^3 + 162\xi^4 + 63\xi^5 + 18\xi^5 + 1,97\xi^7}{(1 + \xi)^9}, \quad (\text{II.38})$$

$$g_{L_{2,3}} = \frac{1 + 10\xi + 45\xi^2 + 102\xi^3 + 331\xi^4 + 6,7\xi^5 + 58\xi^5 + 7,8\xi^7 + 0,888\xi^8}{(1 + \xi)^{10}} \quad (\text{II.39})$$

et

$$h_s = \frac{2n_2}{\theta_s \xi_s^3} I \left(\frac{c_s n_2}{\xi_s} \right); \quad c_k = c_{L_1} = 1,5 \text{ et } c_{L_2} = c_{L_3} = 1,25, \quad (\text{II.40})$$

$$I(x_s) = \begin{cases} 0,75\pi \left[\ln \left(\frac{1}{x_s^2} \right) - 1 \right] & 0 \leq x_s \leq 0,035 \\ \frac{\exp(-2x_s)}{0,031 + 0,21x_s^{0,5} + 0,005x_s - 0,069x_s^{1,5} + 0,324x_s^2} & 0,035 \leq x_s \leq 3 \\ \frac{2 \exp(-2x_s)}{x_s^{1,6}} & 3 \leq x_s \leq 11 \end{cases} \quad (\text{II.41})$$

II.1-2-b Correction de la déviation coulombienne de la particule incidente

Comme indiqué précédemment, le modèle PWBA ne prend pas en compte l'influence de la répulsion coulombienne entre la particule incidente et l'atome-cible. Cette répulsion va entraîner un ralentissement de la particule incidente et une déviation dans sa trajectoire. La déviation sera d'autant plus importante que le paramètre d'impact b , c'est-à-dire la distance entre la particule incidente et l'atome-cible, sera réduit. Les particules n'ont donc pas une trajectoire linéaire, mais une forme hyperbolique.

On définit le coefficient $C_s(dq_{min})$ pour représenter la correction coulombienne :

$$C_s(dq_{min}) = (9 + L_2)E_{10+2L_2}(\pi dq_{min}), \quad (\text{II.42})$$

où q_{min} est le vecteur d'onde de transfert minimal de diffusion (défini dans le modèle PWBA), d la demi-distance d'approche dans le cas d'une collision frontale :

$$d = \frac{1}{2}d_0 = \frac{1}{2} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\frac{1}{2} \mu v_1^2}, \quad (\text{II.43})$$

et $E_i(x)$ est l'intégrale exponentielle d'ordre i , avec l_2 le numéro quantique associé au moment orbital angulaire de l'atome-cible, défini par :

$$E_i(x) = \frac{e^{-i}}{x+i} \left[1 + \frac{i}{(x+i)^2} + \frac{i(i-2x)}{(x+i)^4} \right]. \quad (\text{II.44})$$

La quantité dq_{min} va représenter un rapport entre le temps effectif de diffusion coulombienne, appelé temps caractéristique de diffusion coulombienne $\frac{d}{v_1}$ et le temps nécessaire à un électron d'une couche s pour effectuer une transition électronique $\frac{1}{\omega_{2s}}$.

La section efficace d'ionisation s'écrit alors :

$$\sigma_s^{CPSS} = C_s(dq_{min} \zeta_s) \sigma_s^{PWBA} \left(\frac{\xi_s}{\zeta_s}, \zeta_s \theta_s \right). \quad (\text{II.45})$$

II.1-2-c Correction relativiste des électrons de l'atome-cible

Plus l'atome cible a un numéro atomique Z_2 élevé, plus la vitesse de ses électrons sera grande. Le caractère relativiste ne peut alors plus être négligé, notamment pour les orbitales internes.

La correction de la masse relativiste de l'électron est définie par :

$$m_s^R(\xi_s) = \sqrt{1 + 1,1y_s^2 + y_s} \quad \text{où} \quad y_{K,L_1} = \frac{0,4 \left(\frac{Z_{2s}}{c} \right)^2}{n_s \xi_{K,L_1}}; \quad y_{L_2,L_3} = \frac{0,15 \left(\frac{Z_{2s}}{c} \right)^2}{\xi_{L_2,L_3}}. \quad (\text{II.46})$$

L'expression de la section efficace d'ionisation devient :

$$\sigma_s^{CPSSR} = C_s(dq_{min} \zeta_s) \sigma_s^{PWBA} \left(\sqrt{m_s^R \left(\frac{\xi_s}{\zeta_s} \right)} \frac{\xi_s}{\zeta_s}, \zeta_s \theta_s \right). \quad (\text{II.47})$$

II.1-2-d Correction de la perte d'énergie de l'ion incident

Une dernière correction est proposée afin de prendre en compte la perte d'énergie de la particule incidente lors du processus d'ionisation. C'est une correction additionnelle à celle correspondant à la déviation coulombienne de la particule incidente. La correction coulombienne devient :

$$C_s^E(dq_{min}) = (9 + 2l_2)E_{10+2l_2} \left(\frac{2\pi dq_{min}}{z_s(z_s + 1)} \right) \text{ où } z_s = \sqrt{1 - \frac{4}{m_1 \zeta_s \theta_s} \left(\frac{\xi_s}{\xi_s} \right)^2}. \quad (\text{II.48})$$

Le terme soustrait du coefficient z_s correspond au rapport de la perte d'énergie de la particule incidente lors du processus d'ionisation et de son énergie cinétique.

La section efficace d'ionisation devient pour le modèle ECPSSR :

$$\sigma_s^{ECPSSR} = C_s^E(dq_{min} \zeta_s) \sigma_s^{PWBA} \left(\sqrt{m_s^R \left(\frac{\xi_s}{\zeta_s} \right) \frac{\xi_s}{\zeta_s}}, \zeta_s \theta_s \right). \quad (\text{II.49})$$

II.1-3 Le programme ISICSoo

Un code de simulation, logiciel ISICS ("Inner-Shell Ionisation Cross Section")[50, 51, 52, 53] permet de calculer les sections efficaces d'ionisation en utilisant le modèle PWBA et ECPSSR. Une version du logiciel, ISICSoo[53], est disponible en langage C++, permettant son utilisation et son intégration dans tout autre système informatique. Des corrections au modèle ECPSSR sont à la disposition de l'utilisateur.

La première correction concerne l'aspect relativiste de l'ion incident (RECPSSR). La correction sera d'autant plus importante que la vitesse de la particule incidente est proche de celle de l'électron de l'atome-cible, sur l'orbite s considérée. La vitesse de la particule incidente est convertie en vitesse relativiste.

L'autre est liée à la fonction d'onde des électrons (ECPSShR). L'utilisateur peut modifier la fonction d'onde des électrons par la fonction d'onde relativiste de Dirac-Hartree-Slater.

II.2 Sections efficaces de production de rayons X

La mesure directe de la section efficace d'ionisation nécessiterait de mesurer en même temps les émissions d'électrons Auger ainsi que les émissions de rayons X. Afin de s'affranchir de ces contraintes, la section efficace d'ionisation est déterminée à partir de mesures de section efficace de production de rayons X.

La relation entre la section efficace d'ionisation et la section efficace de production de rayons X fait intervenir le rendement de fluorescence selon l'expression suivante :

$$\sigma_{XR} = \omega_K \times \sigma_{Ion}. \quad (\text{II.50})$$

II.2-1 Les valeurs des rendements de fluorescence

Le rendement de fluorescence ω_i est défini par le rapport du nombre de transitions émettant un photon de fluorescence X, pour la couche i considérée, et du nombre total de transitions (électrons Auger + émissions X). Dans cette thèse, uniquement, la couche K est étudiée. Dans la suite du document, le rendement de fluorescence fera systématiquement appel au rendement de fluorescence de la couche K.

II.2-1-a Données expérimentales

Plusieurs articles de la littérature font une liste des données publiées pour le rendement de fluorescence. Les données existantes jusqu'en 1966 ont été compilées par R. W. Fink [54]. W. Bambynek et al. [55] ont réalisé une revue des données existantes de 1955 à 1972. Les données expérimentales des années 1978 à 1993 ont été reportées par J. H. Hubbell et al. [56]. A. Kahoul et al. [57] ont réalisé la compilation de 1994 à 2011. Enfin plus récemment, F. Akdemir et al. [58] ont recensé les données expérimentales de 2010 à 2017. Les données extraites sont présentées dans le tableau II.1 pour quelques éléments.

Dans le cadre de cette thèse, la section efficace de production de rayons X a été mesurée pour des cibles de titane, de chrome, de cuivre, de molybdène et d'argent. Afin d'avoir une valeur de rendement de fluorescence, la plus juste possible, une moyenne pondérée des données expérimentales du rendement de fluorescence a été calculée pour ces différentes cibles en utilisant la relation suivante :

$$\overline{\omega_K} \pm \Delta\overline{\omega_K} = \left(\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{\Delta\omega_i} \right)^2 \right)^{-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\omega_i}{(\Delta\omega_i)^2} \right) \pm \frac{1}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{\Delta\omega_i} \right)^2}}. \quad (\text{II.51})$$

La valeur du rendement de fluorescence est pondérée par son incertitude.

II.2. Sections efficaces de production de rayons X

TABLEAU II.1 : Rendements expérimentaux de fluorescence de la couche K pour les différentes cibles utilisées et la moyenne pondérée

$$\overline{\omega_K}$$

Cible	ω_K	Référence	$\overline{\omega_K}$
^{21}Ti	$0,221 \pm 0,012$	Bailey et al. 1967 [59]	$0,215 \pm 0,005$
^{21}Ti	$0,216 \pm 0,008$	Bhan et al. 1981 [60]	
^{21}Ti	$0,205 \pm 0,005$	Garg et al. 1985 [61]	
^{21}Ti	$0,214 \pm 0,004$	Şimşek et al. 2000 [62]	
^{21}Ti	$0,222 \pm 0,006$	Şimşek et al. 2002 [63]	
^{21}Ti	$0,222 \pm 0,027$	Şahin et al. 2005 [64]	
^{21}Ti	$0,218 \pm 0,008$	Yashoda et al. 2005 [65]	
^{21}Ti	$0,234 \pm 0,019$	Han et al. 2007 [66]	
^{21}Ti	$0,230 \pm 0,028$	Ménesguen et al. 2010 [67]	
^{21}Ti	$0,229 \pm 0,012$	Aylikci et al. 2014 [68]	
^{24}Cr	$0,285 \pm 0,006$	Taylor et al. 1963 [54]*	$0,279 \pm 0,003$
^{24}Cr	$0,277 \pm 0,042$	Bambynek et al. 1965 [55]*	
^{24}Cr	$0,279 \pm 0,002$	Bambynek et al. 1967 [69]	
^{24}Cr	$0,281 \pm 0,006$	Singh et al. 1990 [70]	
^{24}Cr	$0,291 \pm 0,006$	Şimşek et al. 2000 [62]	
^{24}Cr	$0,270 \pm 0,005$	Şimşek et al. 2002 [63]	
^{24}Cr	$0,295 \pm 0,024$	Han et al. 2007 [66]	
^{24}Cr	$0,265 \pm 0,026$	Söğüt et al. 2010 [71]	
^{24}Cr	$0,294 \pm 0,289$	Palmeri et al. 2012 [72]	
^{24}Cr	$0,275 \pm 0,014$	Demir et al. 2013 [73]	
^{24}Cr	$0,275 \pm 0,115$	Dogan et al. 2013 [74]	
^{24}Cr	$0,299 \pm 0,015$	Aylikci et al. 2014 [68]	
^{24}Cr	$0,283 \pm 0,008$	Mirji et al. 2015 [75]	
^{24}Cr	$0,267 \pm 0,006$	Yilmaz et al. 2015 [76]	
^{29}Cu	$0,410 \pm 0,009$	Roos et al. 1957 [77]	$0,444 \pm 0,003$
^{29}Cu	$0,420 \pm 0,020$	Konstantinov et al. 1961 [54]*	
^{29}Cu	$0,454 \pm 0,009$	Taylor et al. 1963 [54]*	
^{29}Cu	$0,436 \pm 0,003$	Bambynek et al. 1986 [78]	
^{29}Cu	$0,441 \pm 0,018$	Arora et al. 1981 [79]	
^{29}Cu	$0,440 \pm 0,018$	Bhan et al. 1981 [60]	
^{29}Cu	$0,448 \pm 0,010$	Garg et al. 1985 [61]	

Suite à la page suivante

Tableau II.1 – Suite de la page précédente

Cible	ω_K	Référence	$\overline{\omega_K}$
^{29}Cu	$0,425 \pm 0,021$	Pious et al. 1992 [80]	$0,444 \pm 0,003$
^{29}Cu	$0,452 \pm 0,003$	Solé et al. 1994 [81]	
^{29}Cu	$0,455 \pm 0,015$	Şimşek et al. 2000 [62]	
^{29}Cu	$0,412 \pm 0,029$	Durak et al. 2001 [82]	
^{29}Cu	$0,470 \pm 0,013$	Şimşek et al. 2002 [63]	
^{29}Cu	$0,438 \pm 0,016$	Yashoda et al. 2005 [65]	
^{29}Cu	$0,452 \pm 0,036$	Han et al. 2007 [66]	
^{29}Cu	$0,455 \pm 0,030$	Aylikci et al. 2009 [83]**	
^{29}Cu	$0,437 \pm 0,019$	Ménesguen et al. 2010 [67]	
^{29}Cu	$0,478 \pm 0,047$	Söğüt et al. 2010 [71]	
^{29}Cu	$0,442 \pm 0,454$	Palmeri et al. 2012 [72]	
^{29}Cu	$0,454 \pm 0,023$	Demir et al. 2013 [73]	
^{29}Cu	$0,438 \pm 0,071$	Dogan et al. 2013 [74]	
^{29}Cu	$0,478 \pm 0,024$	Aylikci et al. 2014 [68]	
^{29}Cu	$0,456 \pm 0,009$	Mirji et al. 2015 [75]	
^{29}Cu	$0,456 \pm 0,028$	Yilmaz et al. 2015 [76]	
^{42}Mo	$0,730 \pm 0,020$	Roos et al. 1957 [77]	$0,763 \pm 0,006$
^{42}Mo	$0,804 \pm 0,032$	Arora et al. 1981 [79]	
^{42}Mo	$0,740 \pm 0,010$	Kumar et al. 1987 [84]	
^{42}Mo	$0,746 \pm 0,041$	Al-Nasr et al. 1987 [85]	
^{42}Mo	$0,792 \pm 0,013$	Casnati et al. 1991 [86]	
^{42}Mo	$0,758 \pm 0,043$	Pious et al. 1992 [80]	
^{42}Mo	$0,768 \pm 0,036$	Balakrishna et al. 1994 [87]	
^{42}Mo	$0,740 \pm 0,019$	Durak et al. 1998 [88]	
^{42}Mo	$0,766 \pm 0,038$	Seven et al. 2002 [89]	
^{42}Mo	$0,775 \pm 0,045$	Şimşek et al. 2002 [90]	
^{42}Mo	$0,785 \pm 0,038$	Şimşek et al. 2002 [63]	
^{42}Mo	$0,780 \pm 0,016$	Gudennavar et al. 2003 [91]	
^{42}Mo	$0,751 \pm 0,029$	Yashoda et al. 2005 [65]	
^{42}Mo	$0,769 \pm 0,011$	Bennal et al. 2007 [92]	
^{42}Mo	$0,723 \pm 0,065$	Söğüt et al. 2010 [71]	
^{42}Mo	$0,770 \pm 0,040$	Demir et al. 2013 [73]	
^{42}Mo	$0,795 \pm 0,028$	Akman et al. 2016 [93]	

Suite à la page suivante

Tableau II.1 – Suite de la page précédente

Cible	ω_K	Référence	$\overline{\omega_K}$
^{47}Ag	$0,821 \pm 0,019$	Roos et al. 1957 [77]	$0,828 \pm 0,004$
^{47}Ag	$0,834 \pm 0,018$	Foin et al. 1968 [94]	
^{47}Ag	$0,826 \pm 0,005$	Takiue et al. 1980 [95]	
^{47}Ag	$0,857 \pm 0,034$	Arora et al. 1981 [79]	
^{47}Ag	$0,861 \pm 0,072$	Bhan et al. 1981 [60]	
^{47}Ag	$0,856 \pm 0,025$	Garg et al. 1985 [61]	
^{47}Ag	$0,843 \pm 0,046$	Al-Nasr et al. 1987 [85]	
^{47}Ag	$0,836 \pm 0,040$	Balakrishna et al. 1994 [87]	
^{47}Ag	$0,822 \pm 0,038$	Durak et al. 1998 [88]	
^{47}Ag	$0,829 \pm 0,038$	Durak et al. 2001 [82]	
^{47}Ag	$0,814 \pm 0,018$	Şimşek et al. 2002 [63]	
^{47}Ag	$0,815 \pm 0,041$	Seven et al. 2002 [89]	
^{47}Ag	$0,843 \pm 0,047$	Şimşek et al. 2002 [90]	
^{47}Ag	$0,830 \pm 0,026$	Gudennavar et al. 2003 [91]	
^{47}Ag	$0,821 \pm 0,032$	Yashoda et al. 2005 [65]	
^{47}Ag	$0,831 \pm 0,013$	Bennal et al. 2005 [96]	
^{47}Ag	$0,834 \pm 0,010$	Bennal et al. 2007 [92]	
^{47}Ag	$0,829 \pm 0,043$	Demir et al. 2013 [73]	
^{47}Ag	$0,811 \pm 0,024$	Akman et al. 2016 [93]	

II.2-1-b Modèle empirique

Des calculs théoriques ont été réalisés par McGuire [97, 98] en utilisant le modèle Hartree-Fock-Slater pour des éléments ayant un numéro atomique $4 \leq Z \leq 54$. Walters et al. [99] ont également utilisé le même modèle avec quelques corrections pour calculer les rendements de fluorescence des éléments ayant un numéro atomique $4 \leq Z \leq 54$. En utilisant une fonction d'onde hydrogénique non relativiste filtrée, Kostroun et al. [100] ont calculé également des rendements de fluorescence pour des éléments ayant des numéro atomique $10 \leq Z \leq 55$.

Plusieurs auteurs ont cherché à déterminer des ajustements semi-empiriques afin d'obtenir les rendements de fluorescence pour tous les éléments. Les valeurs semi-empiriques les plus utilisées sont celles fournies par Krause [101] pour les éléments ayant un numéro atomique $5 \leq Z \leq 110$. Plus récemment, Kahoul et al. [57] a

effectué un ajustement des données expérimentales à l'aide d'un polynôme selon la relation suivante :

$$\omega_K = \frac{\left(\sum_{n=0}^{n=3} b_n Z^n\right)^4}{1 + \left(\sum_{n=0}^{n=3} b_n Z^n\right)^4} \quad (\text{II.52})$$

L'ajustement a porté sur les données expérimentales entre 1984 et 2011. En 2015, Daoudi et al. [102] ont mis à jour la base de données avec les résultats expérimentaux de 1934 à 2015. L'ajustement a été découpé en trois régions de numéro atomique Z . Le tableau II.2 présente les coefficients d'ajustement pour chacune des régions. L'erreur correspond à l'erreur quadratique moyenne entre l'ajustement et les données expérimentales. L'erreur importante pour un numéro atomique $3 \leq Z \leq 20$ est liée en partie au faible nombre de données expérimentales et à la faible participation de l'émission X pour ces éléments en faveur de l'émission d'électrons Auger.

TABLEAU II.2 : Coefficients de l'ajustement des rendements de fluorescence en fonction de la région du numéro atomique Z (adapté de [102])

Coeff.	Numéro atomique Z		
	$3 \leq Z \leq 20$	$21 \leq Z \leq 50$	$51 \leq Z \leq 99$
b_0	$0,04039 \pm 0,0699$	$-0,12024 \pm 0,16465$	$-10,90047 \pm 2,77097$
b_1	$0,02048 \pm 0,02264$	$0,04655 \pm 0,0147$	$0,49268 \pm 0,11838$
b_2	$0,00104 \pm 0,00206$	$(-4,74867 \pm 4,24574) \cdot 10^{-4}$	$-0,00623 \pm 0,00166$
b_3	$(-2,53379 \pm 5,61204) \cdot 10^{-5}$	$(4,6223 \pm 3,96522) \cdot 10^{-6}$	$(2,6449 \pm 7,58401) \cdot 10^{-6}$
$\varepsilon_{RMS}(\%)$	50, 1	6, 2	3, 4

La figure II.1 présente les moyennes pondérées expérimentales des rendements de fluorescence en fonction du numéro atomique réalisées par Nichollson et al. [103] ainsi que les valeurs théoriques de Kostroun et al. [100] et les valeurs semi-empiriques de Krause [101] et de Daoudi et al. [102], ainsi que nos valeurs de moyennes pondérées. Globalement, toutes ces valeurs sont compatibles entre elles, même si localement on constate de légères différences et une discontinuité dans la fonction semi-empirique de Daoudi et al. [102] autour de $Z=50$.

Dans le cadre de la détermination des sections efficaces d'ionisation présentées dans le chapitre IV, les rendements de fluorescence de la couche K utilisés seront ceux des moyennes pondérées calculées précédemment, afin d'utiliser les valeurs les plus précises possibles. Pour les analyses d'échantillons, et notamment d'objets du patrimoine présentés dans le chapitre V, l'ajustement de Daoudi et al. [102] sera

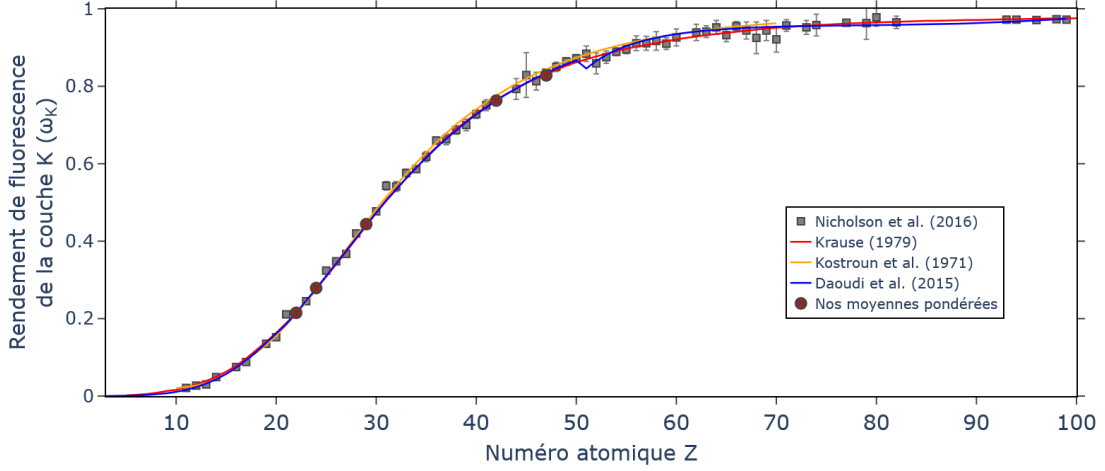


FIGURE II.1 : Rendements de fluorescence de la couche K en fonction du numéro atomique Z

utilisé, sauf pour les numéros atomiques $Z = 51$ et $Z = 52$ où les valeurs de Krause [101] seront choisies (à cause de la discontinuité citée précédemment).

II.2-2 Les valeurs des rapports des raies K_β/K_α

La détermination des rapports des raies est une information importante pour la méthode PIXE. En effet, les différentes raies ayant des énergies différentes, elles ne seront pas atténuées dans la même proportion lors de leur passage dans la matière. Et cette différence de rapport mesurée peut permettre d'obtenir des informations quant aux couches de matière traversées et de leur épaisseur.

Un article de revue a été réalisé récemment par Daoudi et al. [104]. Les auteurs ont extrait l'ensemble des données expérimentales disponibles dans la littérature de 1969 à 2018. Une moyenne pondérée a été utilisée pour déterminer le rapport $\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ pour les éléments disposant de données expérimentales, en suivant une relation semblable à celle décrite pour les rendements de fluorescence (voir eq. II.51). Pour les éléments avec un numéro atomique $Z = 61, 84, 85, 87, 89, 91, 93, 95$, les valeurs expérimentales étant non disponibles, un ajustement à l'aide d'une fonction polynomiale a été réalisé pour obtenir le rapport (semblable à l'eq. II.52).

Afin de calculer les intensités relatives des raies $b(K_{\beta_1})$, correspondant aux transitions de la couche électronique L vers K, et $b(K_{\beta_2})$, associées aux transitions de la couche électronique N,O,... vers K, les rapports calculés par Scofield et al. 1974 [32] sont utilisés.

Titane (Z=22), Chrome (Z=24) et Cuivre (Z=29)

La résolution des détecteurs de rayons X utilisés ne permet pas de dissocier les différentes raies K_α et K_β du titane, du chrome et du cuivre. Dans ce cas, les intensités relatives b des raies d'émission sont données par les relations suivantes, dépendant du rapport I_{K_β}/I_{K_α} du titane.

$$b(K_\alpha) = \frac{I_{K_\alpha}}{I_K} = \frac{I_{K_\alpha}}{I_{K_\alpha} + I_{K_\beta}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}\right)} \quad (\text{II.53})$$

$$b(K_\beta) = \frac{I_{K_\beta}}{I_K} = \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha} + I_{K_\beta}} = \frac{1}{\left(1 + \frac{I_{K_\alpha}}{I_{K_\beta}}\right)} \quad (\text{II.54})$$

TABLEAU II.3 : Valeurs du rapport et des intensités relatives des raies $b(K_\alpha)$ et $b(K_\beta)$ utilisées pour le titane

$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [104]	$b(K_\alpha)$	$b(K_\beta)$
$0,1281 \pm 0,0003$	$0,866 \pm 0,002$	$0,1136 \pm 0,0003$

TABLEAU II.4 : Valeurs du rapport et des intensités relatives des raies $b(K_\alpha)$ et $b(K_\beta)$ utilisées pour le chrome

$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [104]	$b(K_\alpha)$	$b(K_\beta)$
$0,1322 \pm 0,0003$	$0,883 \pm 0,002$	$0,1168 \pm 0,0003$

TABLEAU II.5 : Valeurs du rapport et des intensités relatives des raies $b(K_\alpha)$ et $b(K_\beta)$ utilisées pour le cuivre

$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [104]	$b(K_\alpha)$	$b(K_\beta)$
$0,1368 \pm 0,0003$	$0,880 \pm 0,002$	$0,1203 \pm 0,0003$

Molybdène (Z=42)

La résolution des détecteurs de rayons X utilisés ne permet pas de dissocier les différentes raies K_α mais uniquement les raies $K_{\beta'_1}$ et $K_{\beta'_2}$.

$$b(K_{\beta'_1}) = \frac{I_{K_{\beta'_1}}}{I_K} = \frac{I_{K_{\beta'_1}}}{I_{K_\alpha} + I_{K_\beta}} = \frac{I_{K_{\beta'_1}}}{I_{K_\alpha} \left(1 + \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}\right)} = \frac{I_{K_{\beta'_1}}/I_{K_{\alpha_1}}}{\left(1 + \frac{I_{K_{\alpha_2}}}{I_{K_{\alpha_1}}}\right) \left(1 + \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}\right)} \quad (\text{II.55})$$

$$b(K_{\beta'_2}) = \frac{I_{K_{\beta'_2}}}{I_K} = \frac{I_{K_{\beta'_2}}}{I_{K_\alpha} + I_{K_\beta}} = \frac{I_{K_{\beta'_2}}}{I_{K_\alpha} \left(1 + \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}\right)} = \frac{I_{K_{\beta'_2}}/I_{K_{\alpha_1}}}{\left(1 + \frac{I_{K_{\alpha_2}}}{I_{K_{\alpha_1}}}\right) \left(1 + \frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}\right)} \quad (\text{II.56})$$

TABLEAU II.6 : Valeurs du rapport et des intensités relatives des différentes raies utilisées pour le molybdène

$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [104]	$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [32]	$\frac{I_{K_{\alpha_2}}}{I_{K_{\alpha_1}}}$ [32]	$\frac{I_{K_{\beta'_1}}}{I_{K_{\alpha_1}}}$ [32]	$\frac{I_{K_{\beta'_2}}}{I_{K_{\alpha_1}}}$ [32]
0,2013 ± 0,0004	0,1809	0,525	0,2410	3,48.10 ⁻²
$b(K_\alpha)$	$b(K_\beta)$	$b(K_{\beta'_1})$	$b(K_{\beta'_2})$	
0,832 ± 0,002	0,1676 ± 0,0003	0,1464 ± 0,0003	0,02114 ± 0,00004	

Argent (Z=47)

La détermination des intensités relatives pour l'argent utilise les mêmes relations que pour le molybdène. L'utilisation d'une source radioactive de ¹⁰⁹Cd nécessite également de connaître ces rapports. Le rapport $\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ utilisé est donné dans la colonne 1. La colonne 2 correspond à la valeur de Scofield, utilisée pour déterminer les intensités relatives $b(K_{\beta'_1})$ et $b(K_{\beta'_2})$.

TABLEAU II.7 : Valeurs du rapport et des intensités relatives des différentes raies utilisées pour l'argent

$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [104]	$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ [32]	$\frac{I_{K_{\alpha_2}}}{I_{K_{\alpha_1}}}$ [32]	$\frac{I_{K_{\beta'_1}}}{I_{K_{\alpha_1}}}$ [32]	$\frac{I_{K_{\beta'_2}}}{I_{K_{\alpha_1}}}$ [32]
0,2012 ± 0,0003	0,1964	0,531	0,2581	4,26.10 ⁻²
$b(K_\alpha)$	$b(K_\beta)$	$b(K_{\beta'_1})$	$b(K_{\beta'_2})$	
0,833 ± 0,001	0,1675 ± 0,0002	0,1438 ± 0,0002	0,02373 ± 0,00004	

Manganèse (Z=25)

L'utilisation d'une source radioactive de ⁵⁵Fe nécessite l'utilisation du rapport des raies $\frac{K_\beta}{K_\alpha}$. La détermination des intensités relatives pour le manganèse est identique à celle du titane.

TABLEAU II.8 : Valeurs du rapport et des intensités relatives des différentes raies utilisées pour le manganèse

$\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}$ [104]	$b(K_\alpha)$	$b(K_\beta)$
$0,1290 \pm 0,0004$	$0,886 \pm 0,003$	$0,1143 \pm 0,0004$

II.2-3 Données expérimentales

La base de données de sections efficaces d'ionisation de la couche K la plus complète, semble être celle de Deghfel et al. [105]. Cette base de données n'étant pas directement disponible, une recherche des données expérimentales collectées par Deghfel et al. [105] a été réalisée [106, 107, 108, 109, 110, 111]. L'ensemble de la base de données n'a pas pu être reconstitué, certains documents n'étant pas accessibles. Certaines données expérimentales ont des résultats très éloignés de la courbe théorique. Dans ce cas, afin de ne pas influencer l'ajustement des données, seules les valeurs expérimentales dont le ratio est $0,5 \leq \frac{\sigma^{exp}}{\sigma_{ECPSSR}} \leq 1,5$ sont gardées.

II.2-3-a Cible de Titane

L'extraction des données expérimentales de la littérature a permis de recenser 290 valeurs pour le titane. La majorité des données se trouvent à des énergies de protons incidents $E \leq 3$ MeV (251 valeurs). En utilisant le rendement de fluorescence calculé précédemment, les valeurs expérimentales de section efficace d'ionisation pour le titane sont présentées sur la figure II.2 en fonction de l'énergie des protons incidents. Les valeurs théoriques des différents modèles (PWBA, ECPSSR et RECPSSR) sont également représentées.

Lorsque l'énergie des protons incidents est au-delà de quelques dizaines de MeV, on constate que les modèles PWBA et ECPSSR sont très proches et l'écart tend à se réduire quand l'énergie augmente. En effet, les corrections proposées pour ECPSSR ont un faible impact pour les protons de plusieurs dizaines de MeV. Pour ces énergies, la correction importante est réalisée par RECPSSR, prenant en compte l'approche relativiste des protons incidents.

Les données expérimentales sont en bon accord avec le modèle ECPSSR pour des énergies jusqu'à quelques MeV, ainsi qu'à 25 MeV, en tenant compte des grandes incertitudes, pour le modèle RECPSSR. Pour la seule valeur disponible au-delà de 25 MeV, la théorie est supérieure à la valeur expérimentale.

II.2. Sections efficaces de production de rayons X

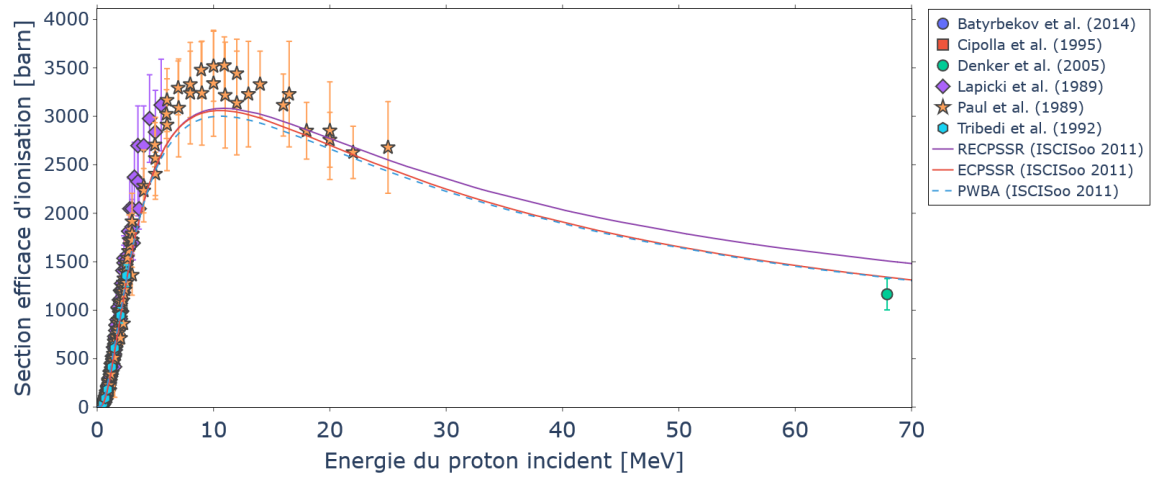


FIGURE II.2 : Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de titane en fonction de l'énergie des protons incidents.

II.2-3-b Cible de Chrome

Pour le chrome, 160 valeurs de données expérimentales ont été relevées dans la littérature (voir figure II.3). Le modèle ECPSSR est compatible avec les données expérimentales pour des énergies de protons de quelques MeV.

Au-delà, il est difficile de conclure du fait de la dispersion des données et des grandes incertitudes (jusqu'à 80 %). Aucune donnée n'est disponible après 11 MeV.

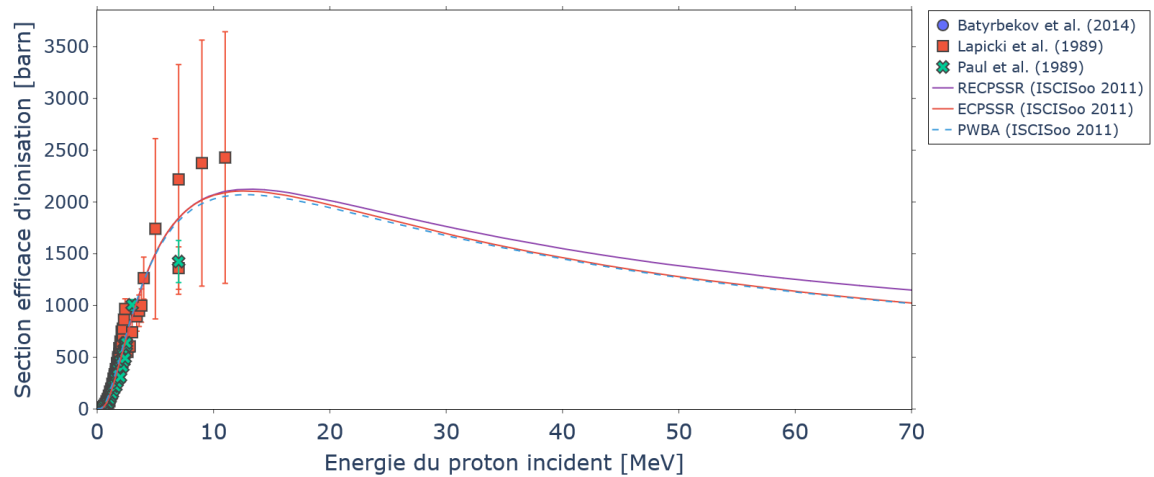


FIGURE II.3 : Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de chrome en fonction de l'énergie des protons incidents.

II.2-3-c Cible de Cuivre

Dans le cas du cuivre, 440 valeurs ont pu être extraites (voir figure II.4), dont 359 pour des énergies de protons incidents $E \leq 3$ MeV. Si les modèles sont, en général, en bon accord avec les données expérimentales, il apparaît une différence importante au niveau du maximum de la section efficace d'ionisation. Comme pour le titane, la valeur présente à 68 MeV est inférieure à la valeur théorique. À l'inverse, celle disponible à 160 MeV est, quant à elle, supérieure.

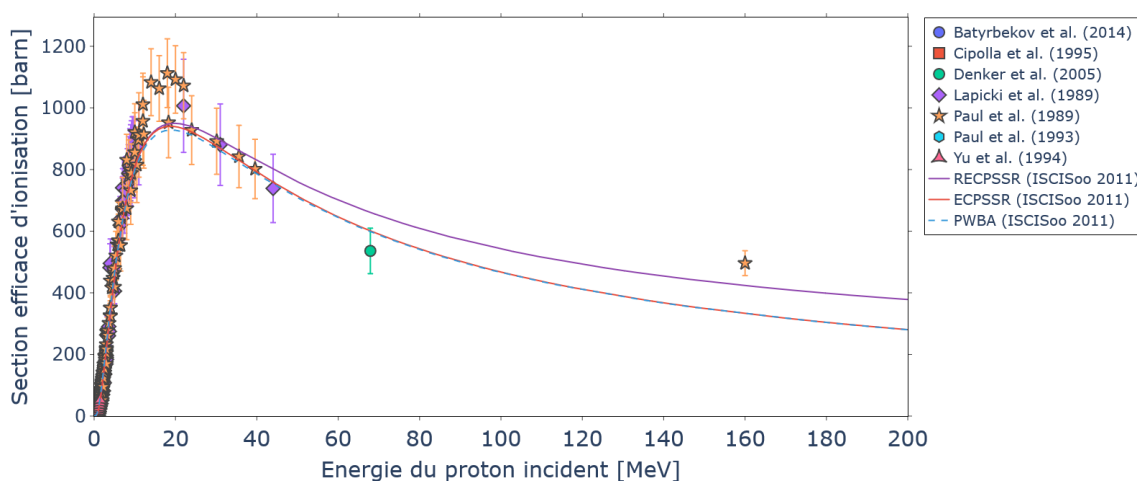


FIGURE II.4 : Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de cuivre en fonction de l'énergie des protons incidents.

II.2-3-d Cible de Molybdène

Comme pour le chrome, les données disponibles dans la littérature pour le molybdène sont rares. La base de données est composée de 121 valeurs expérimentales (voir figure II.5). Les modèles sont généralement en bon accord avec les données expérimentales pour des énergies de quelques MeV. Au-delà de 12 MeV, seulement 3 valeurs sont disponibles, deux à 68 MeV dont l'une est en accord avec le modèle RECPSR en tenant compte des incertitudes et une dernière valeur à 160 MeV qui se situe au-dessus des valeurs théoriques.

II.2-3-e Cible d'Argent

Pour l'argent, la base de données issue de la littérature compte 295 valeurs (voir figure II.6) dont 205 pour des énergies jusqu'à 3 MeV. La prédiction est cohérente avec les données expérimentales pour des énergies jusqu'à une dizaine de MeV. Au-delà

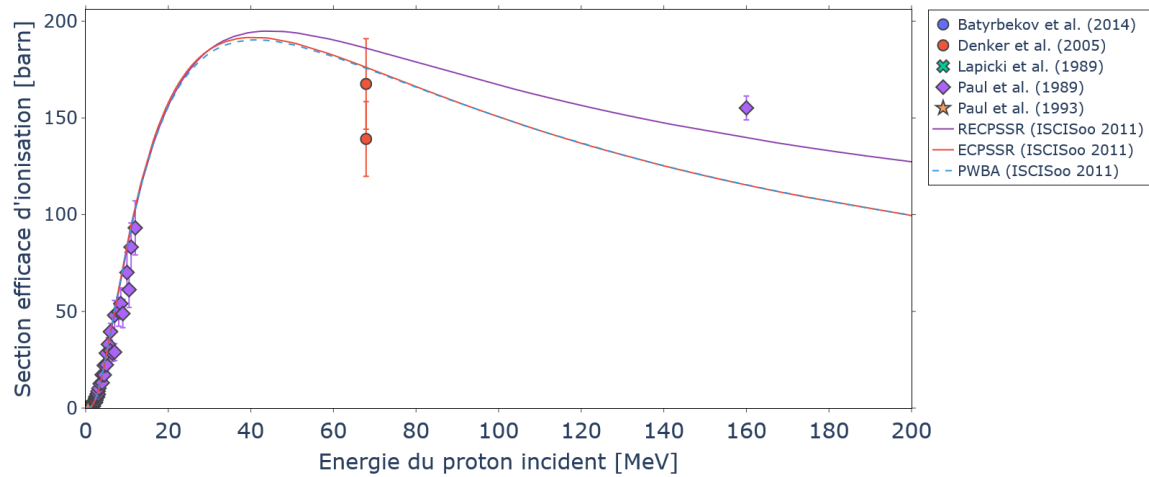


FIGURE II.5 : Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible de molybdène en fonction de l'énergie des protons incidents.

de 15 MeV, une divergence existe entre la prédiction et les valeurs expérimentales. Comme pour le cuivre et le molybdène, la valeur expérimentale à 160 MeV est supérieure à celles des modèles.

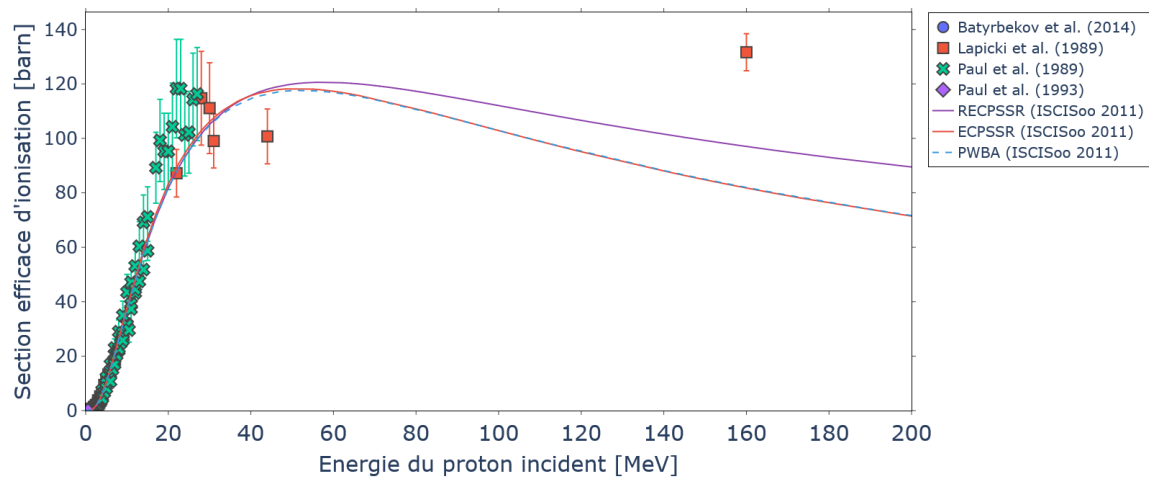


FIGURE II.6 : Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation de la couche K pour une cible d'argent en fonction de l'énergie des protons incidents.

II.3 Sections efficaces d'ionisation universelle

Afin de pouvoir visualiser les sections efficaces d'ionisation pour l'ensemble des numéros atomiques, la section efficace d'ionisation universelle est introduite. Dans cette visualisation, le maximum de la section efficace d'ionisation d'un élément de numéro

atomique Z correspond à l'énergie pour laquelle la particule incidente a la même vitesse que les électrons de la couche considérée. L'ensemble des éléments auront le maximum de la section efficace d'ionisation au même endroit, lorsque le logarithme de l'énergie réduite est nul. L'abscisse correspond au logarithme de l'énergie réduite $\frac{E}{\lambda U_k}$, avec E l'énergie des protons incidents (en keV), le rapport $\lambda = \frac{M_p}{m_e}$ de la masse du proton M_p et de la masse de l'électron m_e et U_k le potentiel d'ionisation de la couche K [112] (en keV). Et l'ordonnée correspond au logarithme du produit de la section efficace d'ionisation (en barn) avec le carré du potentiel d'ionisation U_k . Les deux axes sont présentés en coordonnées logarithmiques.

En utilisant la section efficace universelle, il est possible de déterminer la section efficace d'ionisation d'un élément dont il n'existerait pas de données expérimentales, à partir des valeurs des autres éléments.

La figure II.7 présente l'ensemble des données expérimentales recensées dans la base de données. Les données sont bien regroupées dans la partie maximale, autour d'une valeur nulle du logarithme de l'énergie réduite. On constate que plus le logarithme de l'énergie réduite diminue, plus un écart se forme entre les différents éléments. Ces données couvrant une large gamme d'énergie réduite.

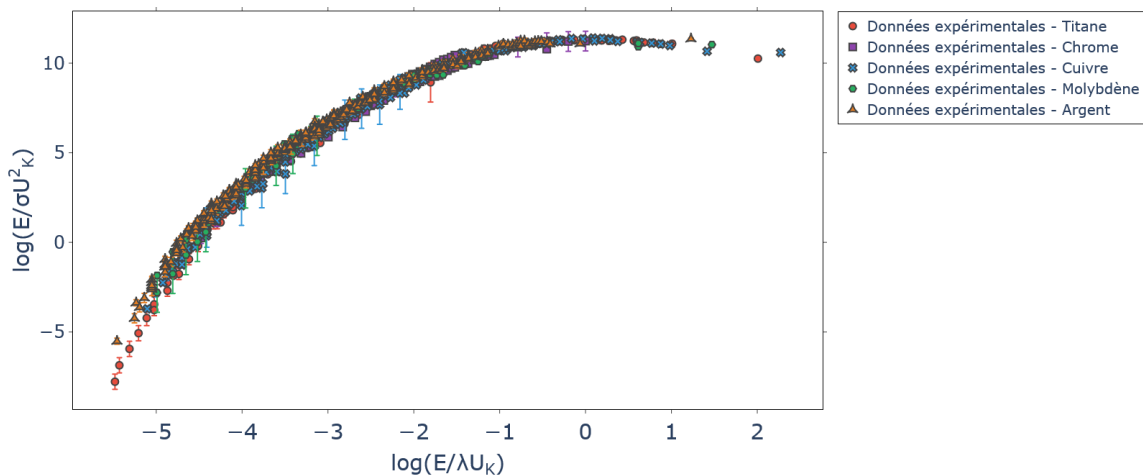


FIGURE II.7 : Données expérimentales de la littérature et modélisation de la section efficace d'ionisation universelle de la couche K pour les atomes de titane, chrome, cuivre, molybdène et argent

Les figures II.8, II.9, II.10 montrent la section efficace d'ionisation universelle pour le titane, le cuivre et l'argent. La courbe rouge représente la modélisation RECPSSR, la courbe en pointillé verte correspond à la courbe empirique de Kahoul [113], déterminée à partir de points expérimentaux. Nos futures mesures sont indiquées par

une flèche orange. Ces prochaines mesures vont permettre de compléter les manques de données expérimentales.

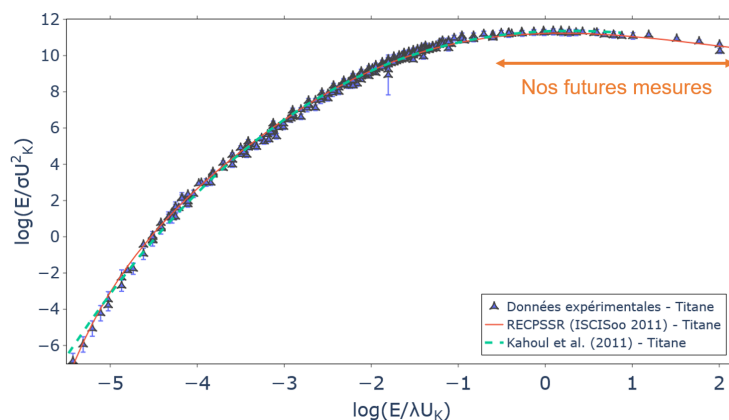


FIGURE II.8 : Données expérimentales de la littérature, modèle semi-empirique et RECPSR pour le titane

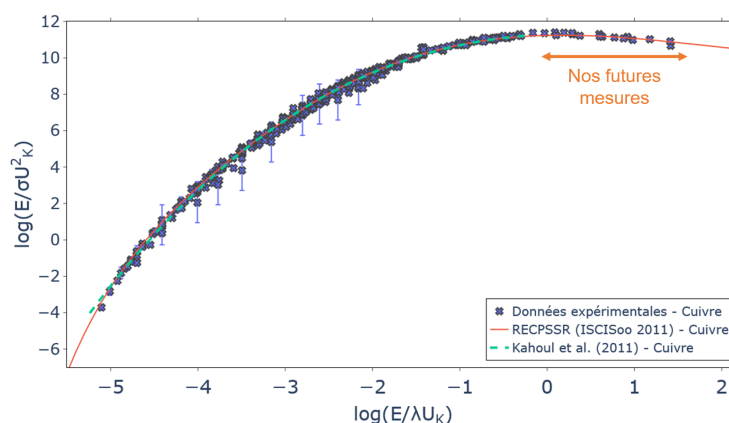


FIGURE II.9 : Données expérimentales de la littérature, modèle semi-empirique et RECPSR pour le cuivre

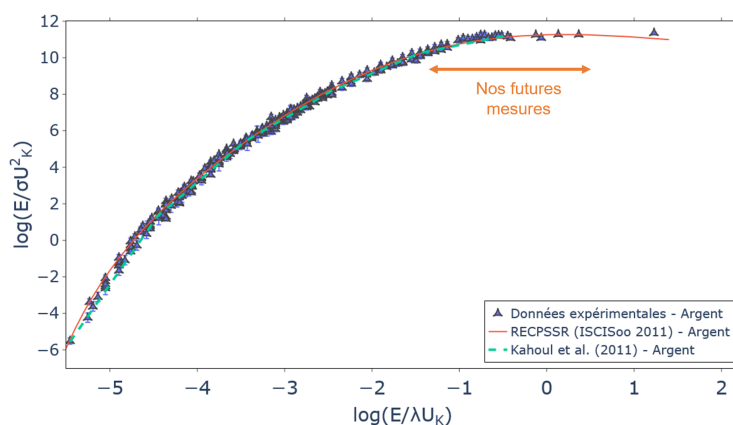


FIGURE II.10 : Données expérimentales de la littérature, modèle semi-empirique et RECPSSR pour l'argent

II.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté les intensités relatives des raies K_α et K_β que nous utiliserons lors des applications de la méthode PIXE à haute énergie. Les rendements de fluorescence nécessaires pour la conversion de la section efficace de production de rayons X à la section efficace d'ionisation ont été déterminés par une moyenne pondérée des résultats de la littérature. Enfin, les données expérimentales de la section efficace de production de rayons X de la couche K pour différents éléments ont été présentées et comparées au modèle RECPSSR.

Le prochain chapitre va présenter les différents dispositifs communs à toutes les expériences des chapitres suivants.

Chapitre III

Dispositif expérimental

Dans le cadre des différents travaux de recherche présentés dans cette thèse, un certain nombre de dispositifs et de paramètres vont être les mêmes. Ce chapitre va dans un premier temps présenter l'accélérateur utilisé et particulièrement le contrôle de la géométrie du faisceau, de son intensité et de la pureté énergétique. Dans un second temps, les différents détecteurs de rayons X ayant été utilisés ainsi que leurs systèmes d'acquisition seront détaillés. Enfin, la méthode d'analyse réalisée pour le traitement des spectres de rayons X sera présentée.

III.1 Faisceaux d'ions légers

III.1-1 Cyclotron GIP ARRONAX

L'agglomération nantaise dispose d'un accélérateur de particules ARRONAX (« Accélérateur pour la Recherche en Radiochimie et Oncologie à Nantes Atlantique ») dédié non pas à l'étude sous-marine du célèbre roman de Jules Verne, mais bien à la recherche et la production de radionucléides innovants pour la médecine ainsi que l'étude des effets des rayonnements sur la matière inerte et vivante [114]. Le cyclotron se distingue de la trentaine de cyclotrons de production de radionucléides [24] pour la médecine en France par ses caractéristiques uniques présentées dans le tableau III.1.

La figure III.1 présente une vue schématique de la partie accélérateur. L'accélérateur a une position centrale pour pouvoir ensuite envoyer le faisceau dans l'une des 6 casemates de réactions situées en première couronne. Cette visualisation ne montre pas l'ensemble des laboratoires situés en deuxième couronne.

Les travaux de recherche présentés ici se sont déroulés dans la casemate dite "AX", avec des intensités de faisceaux de quelques dizaines à la centaine de picoampères. Le faisceau de particules comprend une structure temporelle, c'est-à-dire que le faisceau en mode "continu" est en réalité une suite de paquets de particules, d'une durée

TABLEAU III.1 : Caractéristiques des faisceaux disponibles au GIP ARRONAX (adapté de [1])

Faisceaux	Particules accélérées	Gamme en énergie (MeV)	Intensité (μA)
Protons	H^-	30 – 70	1fA – 350 $\mu\text{A}(\times 2)$
	HH^+	17.5	< 50
Deutons	D^-	15 – 35	50 ^a
Particules- α	He^{2+}	70	< 35

^a L'intensité du faisceau de deutons est limitée pour des raisons de radioprotection par les autorités.

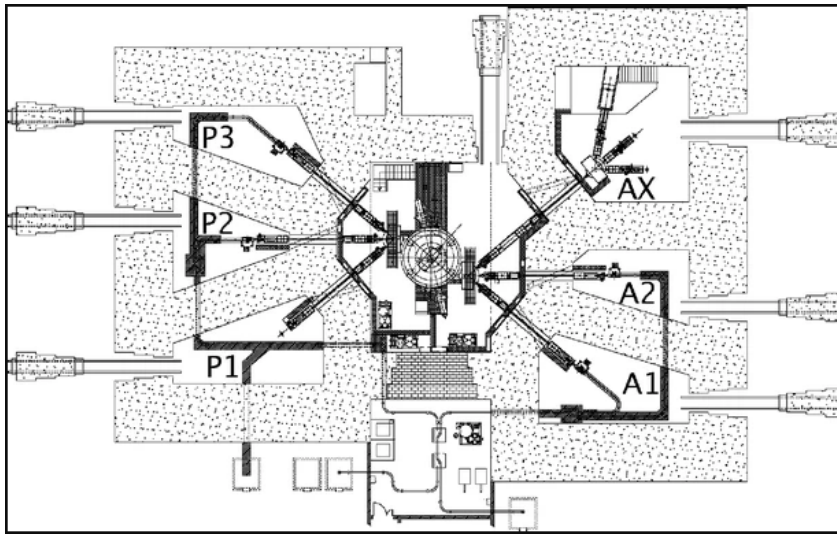


FIGURE III.1 : Vue schématique du cyclotron ARRONAX. (Extrait de la publication [1])

d'environ 4ns, émis tous les 33 ns. Cette temporalité peut être modifiée si nécessaire à l'aide d'un pulseur [115]. Cet outil permet de regrouper les paquets en train, et de modifier à la fois la durée des trains et la durée entre les trains. Pour donner un ordre d'idée, dans le cas d'un faisceau de protons en mode continu, à 100 pA, le cyclotron émet $\approx 6,25 \cdot 10^8$ particules/secondes, soit ≈ 20 particules/paquets.

La figure III.2 montre un dispositif expérimental dans la salle expérimentale AX. L'expérience est installée dans la continuité de la ligne AX3. Une seconde ligne horizontale AX4 est visible au second plan, et le dipôle permettant d'obtenir la ligne verticale AX5 est visible en arrière-plan. La ligne AX3 se termine par une fenêtre kapton de 50 μm d'épaisseur, ce qui permet de réaliser les expériences directement à l'air dans le prolongement de la ligne.

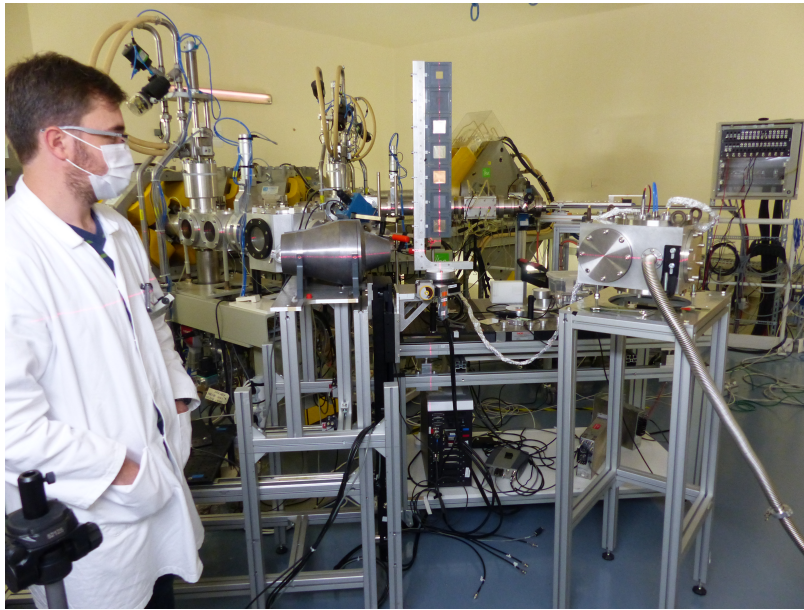


FIGURE III.2 : Dispositif expérimental en casemate AX

III.1-2 Paramètres du faisceau

III.1-2-a Réglage de la géométrie du faisceau

La géométrie du faisceau est un paramètre important qui doit être optimisé pour l'expérience. En effet, une géométrie non maîtrisée peut avoir une répercussion importante sur l'ensemble des résultats expérimentaux. Un temps d'irradiation est par conséquent alloué aux pilotes de l'accélérateur pour l'optimisation de la géométrie du faisceau. La visualisation du faisceau est réalisée à l'aide de la fluorescence émise par des cibles d'alumine. Deux alumines sont nécessaires pour l'optimisation de la géométrie. Comme le montre la figure III.3, une alumine est positionnée à la sortie de la ligne de faisceau et une seconde à l'emplacement souhaité de l'expérience. Le pilote va pouvoir focaliser le faisceau sur la seconde alumine et vérifier, en comparant les deux alumines, le profil et l'alignement global du faisceau. Plusieurs critères de qualité du faisceau sont demandés : la focalisation, l'homogénéité, la position, ainsi que la stabilité aux variations d'intensité.

Une validation de la géométrie du faisceau sera réalisée ensuite à l'aide de films radiochromiques, dans les conditions de l'expérience. En effet, il est indispensable de s'assurer qu'uniquement la cible est irradiée et non le reste du dispositif expérimental, et que la totalité du faisceau atteint le dispositif mis en place pour la mesure du nombre de particules incidentes. La figure III.4 illustre cette vérification. Au premier plan, le film radiochromique (Film 1) permet de vérifier que le faisceau traverse correctement la cible orientée à 45° par rapport au faisceau. Un second film

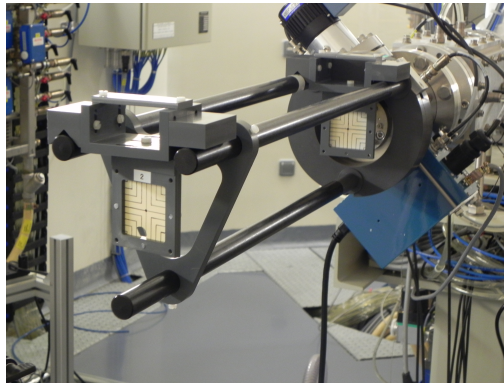


FIGURE III.3 : Mise en place de cibles d'alumine pour la visualisation de la géométrie du faisceau

(Film 2) est visible en arrière-plan, il permet de s'assurer que l'ensemble du faisceau atteint le dispositif de mesure du nombre de particules incidentes (dans ce cas à l'aide d'un arrêt de faisceau). La géométrie du faisceau sera contrôlée à différentes étapes de l'expérience afin de s'assurer de sa stabilité.

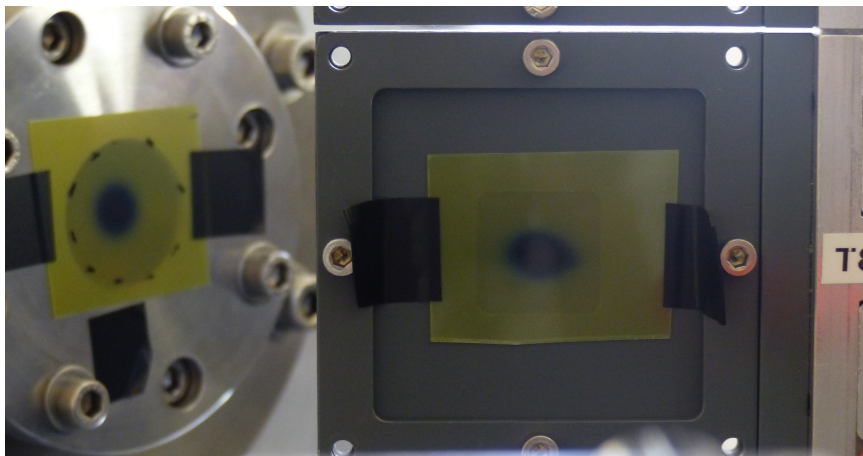


FIGURE III.4 : Visualisation de la géométrie du faisceau à l'aide de films radiochromiques

III.1-2-b Caractérisation de la pureté énergétique du faisceau

Des éléments parasites peuvent venir perturber la pureté énergétique, comme les particules diffusées provenant de la ligne. Au niveau de l'accélérateur, une évaluation de la dispersion en énergie du faisceau a été réalisée par le constructeur IBA [116]. Lorsqu'une source d'ions H^- est utilisée, l'extraction du faisceau est réalisée à l'aide d'une feuille de carbone, appelée feuille d'épluchage ("stripper foil"). Cette feuille est placée dans un champ magnétique. Lorsque l'ion négatif va interagir avec

la feuille, les électrons vont être arrachés, produisant un proton H^+ et deux électrons. Le champ magnétique va courber les protons vers l'extérieur permettant leurs extractions. Alors que les électrons vont perdre leurs énergies dans l'environnement proche de la feuille d'épluchage. La dispersion en énergie du faisceau de protons de 70 MeV, par cette méthode d'extraction, est évaluée à ± 440 keV (2σ) [116].

Pour les ions chargés positivement, tel que les alpha He^{2+} , l'extraction est obtenue à l'aide d'un septum électrostatique. Ce dernier va permettre la déviation de la particule pour permettre son extraction. La dispersion en énergie du faisceau d'ions alpha He^{2+} de 70 MeV est estimée à ± 610 keV (2σ) [116].

Afin de déterminer l'énergie du faisceau atteignant la cible, des simulations de pertes d'énergie sont réalisées à l'aide du logiciel de simulation "SRIM - the Stopping and Range of Ions in Matter" [31, 30].

Dans certaines situations, il peut être nécessaire de mettre en place un collimateur afin de réduire le diamètre du faisceau. Aux particules diffusées provenant de l'interaction du faisceau avec la ligne, vont se rajouter les particules diffusées provenant du collimateur. Ces particules diffusées ayant une énergie plus basse, le pouvoir d'arrêt dans la cible sera plus important, ainsi que la section efficace de production de rayons X associée. Cela va entraîner une surestimation du nombre de rayons X émis pour une énergie de particule incidente donnée.

Une estimation des particules diffusées a été réalisée à l'aide d'un détecteur à scintillation en plastique BC-408, avec une épaisseur de 5 mm et une surface de 5 cm \times 5 cm. Le plastique est placé dans l'axe du faisceau à l'emplacement de l'échantillon à analyser. Le plastique scintillant va être ionisé lors de l'interaction avec les particules chargées. Cette interaction va être suivie d'une émission de rayonnement visible, qui va être guidé vers un photomultiplicateur afin d'être converti en signal électrique et amplifié. La chaîne d'acquisition "FASTER (Fast Acquisition System for nuclEAR Research)" [117] a été utilisée afin d'obtenir un spectre en énergie déposée.

Un exemple de spectre en énergie déposée est présenté sur la figure III.5 et réalisé à l'aide d'un détecteur en plastique scintillant BC-408 à une distance de 28,3 cm de la sortie de ligne d'un faisceau de protons 34 MeV. Un collimateur d'un diamètre de 8 mm est placé, dans cet exemple, à la sortie de la ligne du cyclotron. Plus l'énergie de la particule incidente est faible, plus le dépôt d'énergie dans le détecteur en plastique sera grand. La proportion de particules diffusées est estimée en comparant le nombre de coups dans le pic principal et l'aire sous la courbe à droite de ce pic. L'aire sous la courbe à droite du pic principal est estimée par un lissage du spectre à l'aide d'une moyenne glissante (voir partie III.2-4-b). Un pic somme apparaît autour de 20 MeV

correspondant à la détection simultanée de deux protons du faisceau. Le pic autour de 24 MeV peut correspondre à des protons ayant interagi dans la ligne faisceau. Pour cet exemple, la proportion de particules diffusées est de 2,75% par rapport au pic principal. En l'absence de collimateur à la sortie de la ligne, la proportion des particules diffusées est de 1 %.

Des estimations ont également été réalisées pour les autres énergies utilisées lors de cette thèse. La proportion des particules diffusées sera prise en compte lors des mesures de section efficace de production de rayons X.

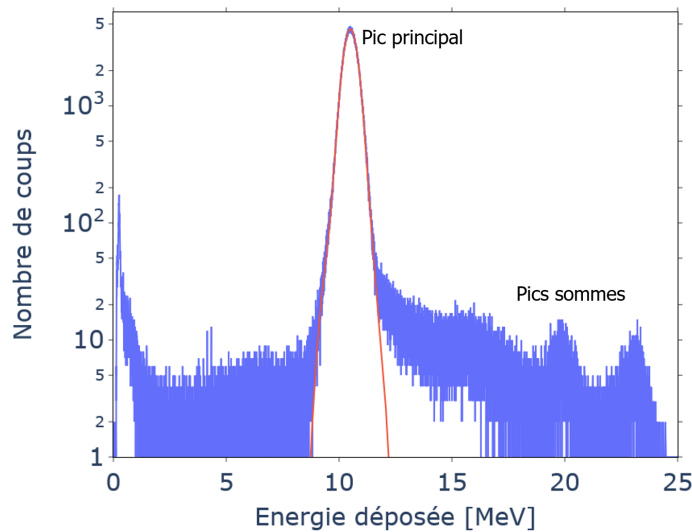


FIGURE III.5 : Spectre d'énergie déposée d'un faisceau de protons de 34 MeV à une distance d'air de 28 cm, à l'aide d'un détecteur à scintillation en plastique BC-408

III.1-2-c Mesures de l'intensité du faisceau de particules chargées

La détermination du nombre de particules incidentes traversant les cibles est primordiale pour les mesures de sections efficaces de production de rayons X et les expériences PIXE. Des cages de Faraday sont disposées à différents endroits dans les lignes de faisceaux d'ARRONAX. Mais leur utilisation interrompt le faisceau afin de mesurer le courant associé.

Pour les expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, il est impératif d'installer des dispositifs de mesure de l'intensité en sortie de ligne. Plusieurs dispositifs peuvent être mis en place à cet effet, permettant d'optimiser la mesure de l'intensité en fonction des contraintes de l'expérience.

L'ensemble des dispositifs est présenté sur la figure III.6. Le positionnement et le choix du dispositif utilisé étant déterminé en fonction des contraintes et nécessités

de chaque expérience. Il est possible de regrouper ces méthodes en deux familles en fonction du type de mesure : direct ou indirect. La mesure directe est composée uniquement de l'arrêt du faisceau avec une cage de Faraday et un anneau de garde, étant donnée la relation immédiate entre l'intensité mesurée et le nombre de particules incidentes. Les autres détecteurs vont permettre également une mesure du nombre de particules, mais nécessitent des fonctions d'étalonnage supplémentaires qui seront détaillées par la suite.

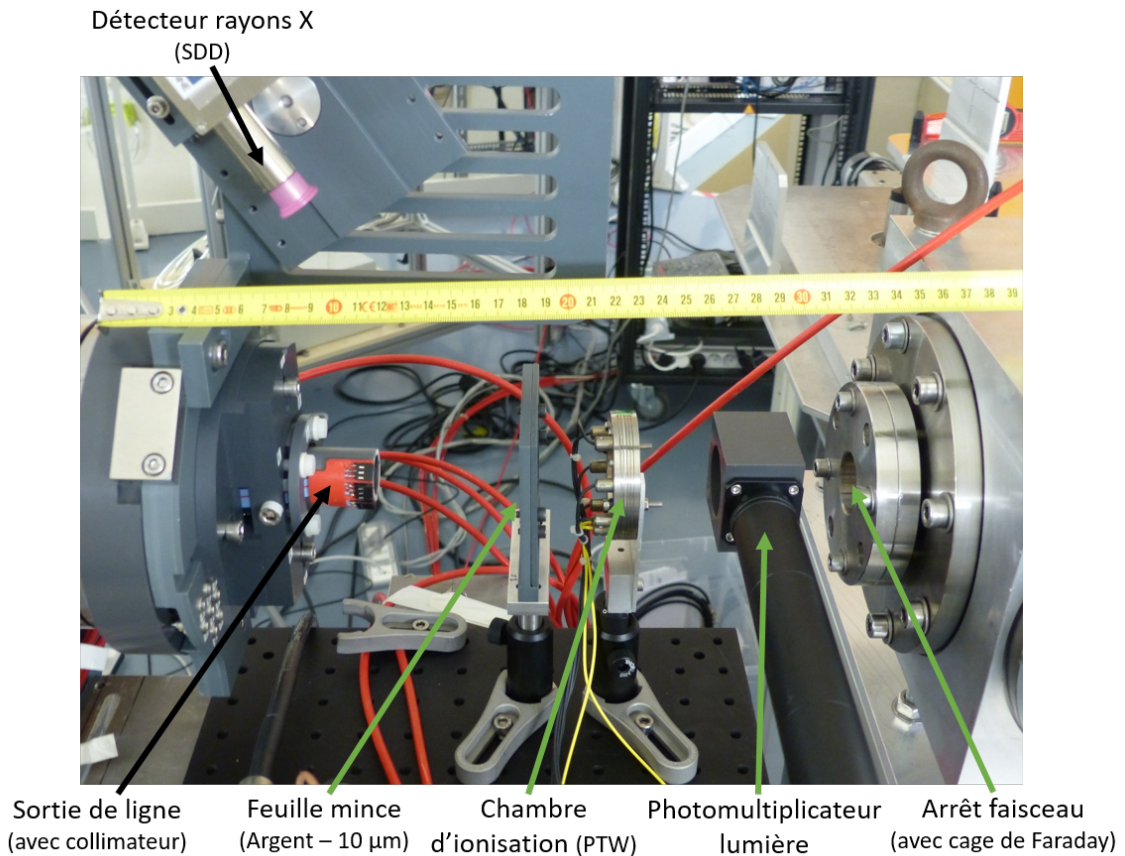


FIGURE III.6 : Présentation des différentes méthodes de mesures du nombre de particules incidentes

Cage de Faraday munie d'un anneau de garde

L'utilisation de cette cage de Faraday sous vide munie d'un anneau de garde permet de réaliser une mesure absolue du nombre de particules incidentes. Ce dispositif est composé d'une enceinte sous vide primaire (approx. 10^{-3} mbar) comportant une fenêtre d'entrée Kapton d'un diamètre de 30 mm et d'une épaisseur de 50 µm d'épaisseur. Un cube de cuivre est placé en partie arrière de l'enceinte faisant office d'arrêt de faisceau. Un anneau de garde, alimenté par une tension de -500 V, est

disposé devant le cube de cuivre afin d'empêcher une fuite d'électrons secondaires de la surface du cube et entraîner une surestimation de la charge. Enfin, une cage de Faraday recouvre le cube de cuivre et l'anneau de garde pour permettre l'isolation électrique.

Ce détecteur est la méthode de référence pour la mesure d'intensité lors de cette thèse et présentée plus en détail dans la thèse d'Etienne Nigron [118]. Comme indiqué précédemment, des films radiochromiques sont placés devant la fenêtre d'entrée de l'enceinte de la cage de Faraday afin de s'assurer que la totalité du faisceau va pouvoir atteindre le cube de cuivre.

Chambre d'ionisation

Une chambre d'ionisation plate de PTW, ayant une épaisseur équivalente d'eau de $120\mu\text{m}$, comportant 6 secteurs (4 périphériques + 1 central sur une face et 1 total sur l'autre face) peut être utilisée pour la mesure de l'intensité. Dans le cas où l'utilisation de la cage de Faraday ne serait pas envisageable après l'échantillon ou par manque de place, la chambre d'ionisation sera privilégiée. Néanmoins, il est nécessaire d'étalonner la chambre d'ionisation afin d'obtenir le quotient du courant d'ionisation. L'étalonnage de la chambre d'ionisation à l'aide de la cage de Faraday est réalisé à l'aide d'une fonction linéaire comme le montre la figure III.7, dans le cas d'un faisceau de protons de 50 MeV. Cette fonction est bien représentative de la relation entre la mesure de charge par l'arrêt du faisceau et la mesure de charge de la chambre d'ionisation. Des étalonnages similaires ont été réalisés pour les autres énergies utilisées avec la chambre d'ionisation.

Photomultiplicateur

Lors du passage du faisceau dans l'air, entre la sortie Kapton de la ligne de faisceau et la cible, il est possible de détecter les rayonnements UV émis lors de la désexcitation de l'argon. Pour cela, un photomultiplicateur R928 de la société HAMAMATSU est utilisé. La plage de détection est comprise entre 185 et 900 nm. Le temps de réponse est de 2 ns ce qui est inférieur à l'intervalle entre chaque paquet de particules incidentes, qui est de 33 ns. Une collimation est mise en place pour limiter le bruit de fond lumineux, ainsi que la possibilité de déporter le photomultiplicateur à l'aide d'un ensemble de tubes pour éviter la saturation. Comme pour la chambre d'ionisation, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage du courant du photomultiplicateur.

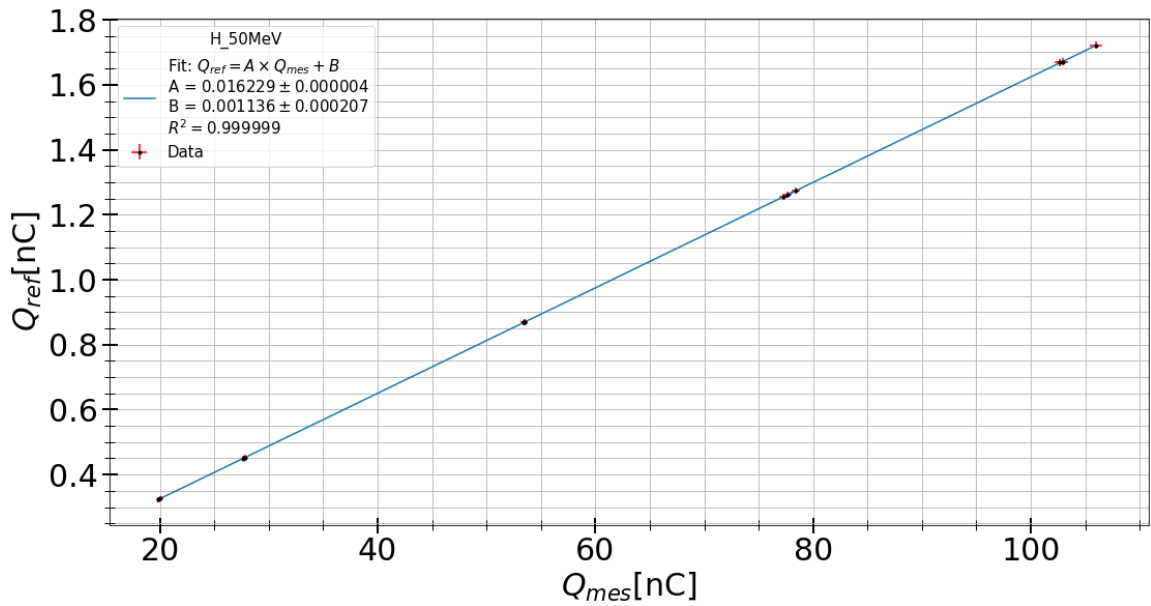


FIGURE III.7 : Graphique d'étalonnage du courant de la chambre d'ionisation par le courant de la cage de Faraday

Feuille moniteur

La dernière solution pouvant être mise en place est l'utilisation d'une feuille moniteur mince (d'une épaisseur $\leq 10 \mu\text{m}$) dans le faisceau. Après étalonnage du nombre de rayons X détectés, il est possible d'obtenir l'information de l'intensité du faisceau.

Electromètre PTW

L'ensemble des détecteurs mesurant une charge sont reliés par câble à un électromètre (MULTIDOS PTW) se trouvant en salle d'acquisition à l'extérieur de la casemate AX. Cet électromètre permet la mesure simultanée de 12 voies d'entrées.

Incertitudes

La documentation du constructeur de l'électromètre indique une imprécision de $\pm 0,5\%$, ainsi qu'une incertitude de ± 1 sur le dernier chiffre affiché. La perte de courant dans le câble, reliant la casemate AX à la salle d'acquisition, a été évaluée à l'aide d'une source de courant étalonnée à $0,5 \text{ pA}$. L'incertitude associée à la mesure d'un courant est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta I = 0,5\% + 0,5 \text{ pA.} \quad (\text{III.1})$$

La détermination du nombre de protons incidents est donnée par la relation suivante :

$$N_p = \frac{Q}{n \times e}, \quad (\text{III.2})$$

avec Q la charge totale mesurée, n le nombre de charge de l'ion et e la charge élémentaire. L'incertitude associée va dépendre de la méthode utilisée pour la mesure de la charge.

Dans le cas d'une mesure directe de l'intensité, la formule de l'incertitude est donnée par l'équation III.3.

$$\frac{\Delta N_p}{N_p} = \frac{\Delta Q}{Q}. \quad (\text{III.3})$$

Dans le cas d'une mesure indirecte de l'intensité par une feuille moniteur ou la chambre d'ionisation, il faudra prendre en compte une erreur sur la courbe d'éta-lonnage.

III.2 Caractérisation des détecteurs de rayons X

Dans cette thèse, trois détecteurs à semiconducteurs différents ont été utilisés (sili-cium, tellurure de cadmium et germanium) pour la mesure des rayons X.

Le principe de fonctionnement est semblable dans les différents cas. La détection des rayonnements est basée sur l'ionisation du matériau par un photon, créant des paires électrons-trous libres. Le nombre de porteurs de charge générée (N_0) est proportionnelle à l'énergie déposée (E_0) par la relation $N_0 = \frac{E_0}{\varepsilon_{\text{pair}}}$, $\varepsilon_{\text{pair}}$ étant l'énergie de création d'une paire électron-trou. L'application d'un champ électrique va entraîner la dérive des électrons et des trous vers l'électrode de charge opposée. C'est-à-dire, les électrons vers l'anode (+) et les trous vers la cathode (-). Afin de limiter les pertes de charge, un préamplificateur est présent directement à la sortie du détecteur afin de collecter puis convertir la charge en impulsion de tension. Le signal du préam-plificateur est ensuite transmis à un amplificateur, qui va mettre en forme le signal, l'amplifier et filtrer le bruit afin de maximiser le rapport signal/bruit. L'amplitude de crête de l'impulsion de tension est proportionnelle à l'énergie déposée. Enfin, le signal est transmis à un analyseur multicanal qui va créer un histogramme donnant le nombre d'impulsions en fonction de l'amplitude de l'impulsion. Le numéro de ca-nal est proportionnel à l'énergie déposée et le nombre de coups est relié au nombre de photons ayant déposé la même énergie.

La figure III.8 présente les différentes étapes de l'acquisition.

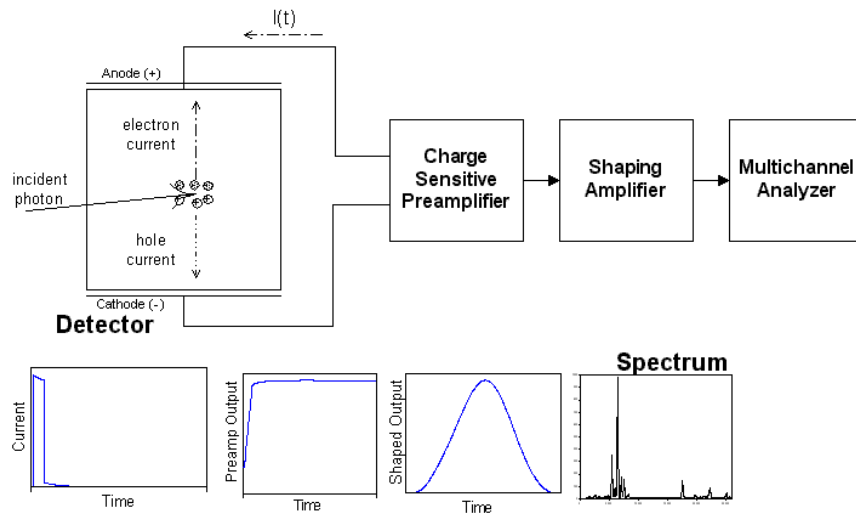


FIGURE III.8 : Vue schématique des différentes étapes de la détection à l’affichage du spectre. (extrait de la publication [119])

TABLEAU III.2 : Propriétés physiques des semiconducteurs Si, Ge et CdTe à 25°C (tirées de [120])

	Si	Ge	CdTe
Numéro atomique	14	32	48-52
Densité [g/cm^3]	2,33	5,33	6,20
Énergie du gap [eV]	1,12	0,67	1,44
Énergie de création de paires [eV]	3,62	2,96	4,43

Le tableau III.2 donne les différentes propriétés principales des semiconducteurs utilisés.

Les différents semiconducteurs sont assez complémentaires. Le semiconducteur Si, va être limité pour la détection des rayons X de haute énergie du fait de son faible numéro atomique et des faibles épaisseurs réalisables. À l’inverse les semiconducteurs Ge et CdTe seront plus efficaces pour les photons de haute énergie.

Le semiconducteur Ge est celui qui dispose de la plus faible valeur d’énergie de création de paires. Cela va permettre d’augmenter significativement la charge liée à la détection d’un événement dans le détecteur et donc sa sensibilité et sa résolution en énergie. Néanmoins, cet avantage est aussi un inconvénient du fait de la faible valeur de l’énergie de la bande interdite, de 0,67 pour le Ge qui va nécessiter d’utiliser un refroidissement afin de limiter le bruit lié aux porteurs générés thermiquement. Ces détecteurs sont généralement utilisés à la température de l’azote liquide. Ce

problème est limité pour le Si et le CdTe qui peuvent être utilisés à température ambiante, même si certains systèmes proposent une régulation en température (à l'aide d'un module à effet Peltier par exemple) pour stabiliser leur réponse.

III.2-1 Détecteur SDD [X-PIPS™]

L'utilisation du silicium dans les détecteurs pour la physique nucléaire et des particules augmente depuis les années 50. Un gap technologique intervient dans les années 80, quand Josef Kemmer [121] utilise la technique d'implantation ionique pour le dopage et la passivation de l'oxyde (Passivated Implanted Planar Silicon - PIPS) afin de réduire les courants de fuites aux détecteurs à silicium. Quelques années après, en 1983 (publié en 1984), Emilio Gatti et Pavel Rehak [122] développent le détecteur à dérive au silicium (Silicon Drift Detector - SDD). Des articles de revues retracent l'histoire des détecteurs silicium et l'avènement des détecteurs SDD [123, 124]. Ces derniers détecteurs ont été développés initialement pour remplacer les chambres d'ionisation pour le positionnement et le suivi de trajectoire des particules chargées dans le cadre des recherches en physique des particules, de haute énergie en particulier [122, 125]. L'une des autres applications des détecteurs SDD est la spectrométrie aux rayons X. En effet, la conception du détecteur permet d'avoir un bruit électronique faible, et un temps de mise en forme du signal ("shaping time") de l'ordre de la microseconde [126]. Il est possible aussi d'avoir des taux de comptage importants [127, 128, 129]. Il ne nécessite pas d'avoir un refroidissement important par rapport à la température ambiante [130, 128]. Le détecteur SDD qui a été utilisé est le détecteur X-PIPS™ [131] de la marque Canberra/Mirion.

Pour ce détecteur, l'anode est différente de celle présentée sur la figure III.8. En effet, la face de sortie du détecteur SDD dispose d'anneaux dopés p et on retrouve au centre l'anode, comme le montre la figure III.9, extraite de l'article [126]. La préamplification est réalisée à l'aide d'un transistor n-JFET disposé au centre des anneaux, à l'intérieur de l'anneau de l'anode. L'anode est reliée à l'électrode G du transistor n-JFET. Cela permet une minimisation des pertes de charge [130, 129, 126].

Le détecteur SDD utilisé est le détecteur X-PIPS™, de la société Canberra/Mirion [131]. La figure III.10 présente les caractéristiques du détecteur fournies par le constructeur. À la suite du détecteur se trouve le système de refroidissement Peltier permettant de maintenir le détecteur à environ $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. La chaîne d'acquisition utilisée est le "DSA-LX" [132] du même constructeur. Ce dernier fournit également

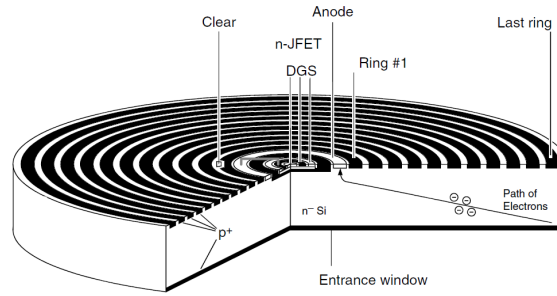


FIGURE III.9 : Vue schématique d'un détecteur SDD. (extrait de la publication [126])

le logiciel de contrôle et d'acquisition associé "Genie 2000 Basic Spectroscopy Software".

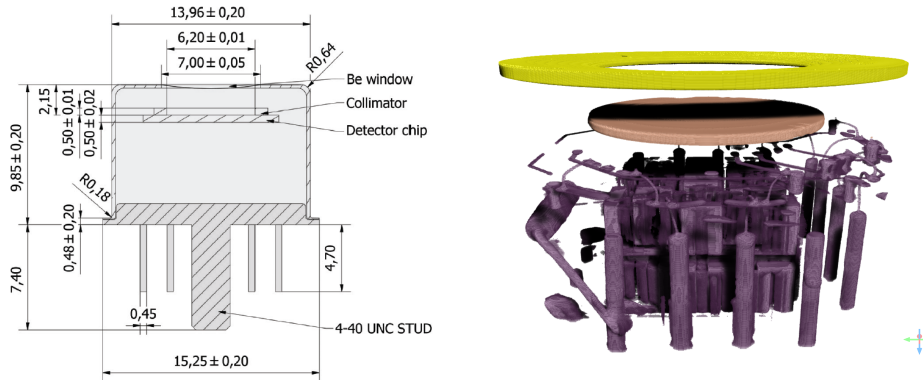


FIGURE III.10 : Géométrie du détecteur SDD [X-PIPS™][131], ainsi qu'une image tomographique réalisée avec le tomographe EasyTom (équipe Prisma, Subatech)

III.2-1-a Étalonnage en énergie

Lors des différentes acquisitions, un étalonnage en énergie est nécessaire afin de convertir le numéro de canal en énergie déposée. Ayant réalisé l'acquisition de spectre de rayons X de cibles monoatomiques pures ($> 99.99\%$), il est possible d'utiliser les pics caractéristiques pour l'étalonnage. La figure III.11 présente la courbe d'étalonnage en énergie. La relation utilisée pour l'étalonnage en énergie est une équation linéaire.

III.2-1-b Étalonnage en efficacité

Lors des analyses PIXE, il est nécessaire de connaître avec précision l'efficacité de détection. Pour cela, une source radioactive de ^{55}Fe et une source de ^{109}Cd ont été utilisées, provenant du laboratoire LEA-Orano [133]. L'efficacité expérimentale est déterminée à l'aide de l'équation III.4, avec N_{XR} le nombre de photons détectés,

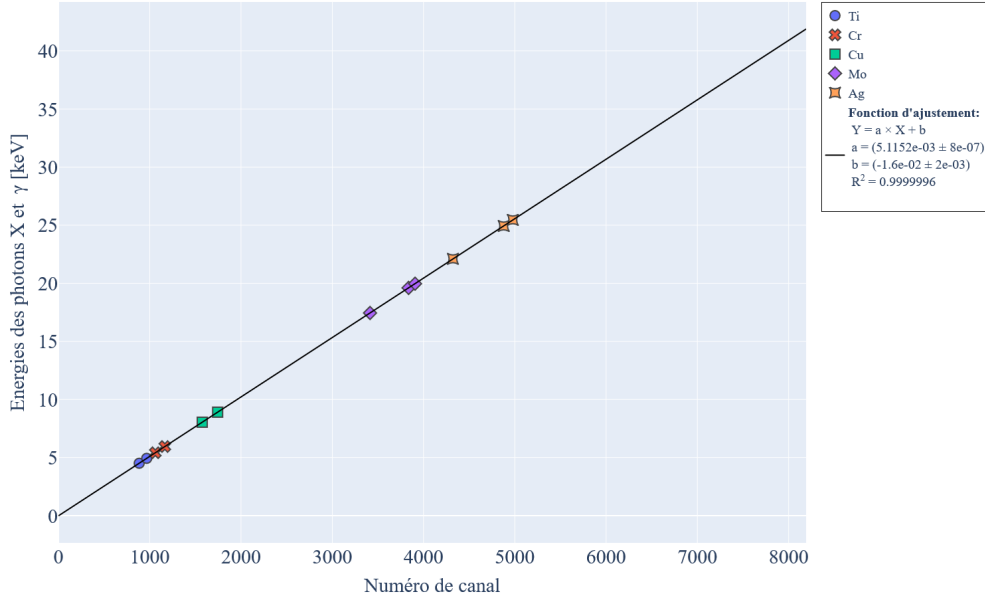


FIGURE III.11 : Graphique d'étalonnage en énergie du détecteur SDD [XPIPS]

$A(t_{acq})$ l'activité de la source au temps t_{acq} correspondant au moment de l'acquisition, t la durée de cette dernière et b l'intensité relative de l'émission de photons considérés.

$$\varepsilon = \frac{N}{A(t_{acq}) \times b \times t} \quad (\text{III.4})$$

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \sqrt{\left(\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_{XR}}{N_{XR}}\right)^2\right)} \quad (\text{III.5})$$

L'intensité relative d'émission de photons est extraite du rapport $\frac{I_{K\beta}}{I_{K\alpha}}$ [104, 134] (voir chapitre 2II), et corrigée par l'atténuation liée au film de protection de la source scellée.

Modélisation de l'efficacité

L'efficacité expérimentale est modélisée à l'aide de l'équation III.6 où $\frac{\Omega}{4\pi}$ correspond à la fraction d'angle solide, l'indice i est lié aux éléments présents entre la source et le cristal, d_i et μ_i sont respectivement l'épaisseur et le coefficient d'atténuation linéaire de l'élément i , enfin μ_c correspond au coefficient d'atténuation linéaire photoélectrique du cristal et D son épaisseur.

$$\varepsilon = \frac{\Omega}{4\pi} \left(\exp \left[- \sum_i^n \mu_i d_i \right] \right) \times (1 - \exp(-\mu_c D)) \quad (\text{III.6})$$

La fraction d'angle solide a été déterminée à l'aide d'une formule [135] dérivée de Nelson Blachman [136, 137] est donnée dans l'équation III.7. Cette équation prend en paramètre la distance entre la source et le cristal (h), le rayon de la source (r) et le rayon du cristal (R).

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{4\pi} = & \frac{1}{2} \left[1 - \frac{1}{(1+\alpha)^{1/2}} - \frac{3}{8} \frac{\alpha\beta}{(1+\alpha)^{5/2}} \right] \\ & + \frac{\beta^2}{2} \left[\frac{5}{16} \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{7/2}} - \frac{35}{16} \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^{9/2}} \right] \\ & - \frac{\beta^3}{2} \left[\frac{35}{128} \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{9/2}} - \frac{315}{256} \frac{\alpha^2}{(1+\alpha)^{11/2}} + \frac{1155}{1024} \frac{\alpha^3}{(1+\alpha)^{13/2}} \right] \end{aligned} \quad (\text{III.7})$$

avec :

$$\alpha = \left(\frac{R}{h} \right)^2 \text{ et } \beta = \left(\frac{r}{h} \right)^2.$$

L'ensemble des coefficients d'atténuation linéaire utilisés dans cette thèse est extrait des bases de données de NIST ("XCOM" [138] et "X-Ray Mass Attenuation Coefficients"[139]). Afin de pouvoir effectuer des calculs sans accès à Internet, un enregistrement des coefficients d'atténuation linéaire pour des éléments de $Z=1$ à $Z=82$ a été réalisé, avec un pas en énergie de 50 eV jusqu'à 100 keV puis un pas de 500 eV pour les énergies supérieures. Une interpolation linéaire est utilisée pour déterminer la valeur du coefficient d'atténuation linéaire à une énergie comprise entre l'énergie minimale (1 keV) et l'énergie maximale extraite pour un élément donné.

Efficacité en énergie du détecteur

Plusieurs acquisitions à différentes distances ont été réalisées à l'aide des sources radioactives (^{55}Fe , ^{109}Cd). La figure III.12 montre les efficacités expérimentales pour une distance donnée et la modélisation de l'efficacité totale en utilisant les données du constructeur. Il est apparu un écart entre la modélisation et les données expérimentales.

Dans un premier temps, une tomographie à rayons X du détecteur a été réalisée. Une visualisation de la tomographie du détecteur est présentée sur la figure III.10. La distance entre la fenêtre de béryllium et la surface du détecteur, ainsi que le rayon du silicium ont été déterminés à l'aide du logiciel ImageJ [140]. L'épaisseur de silicium n'a pas pu être déterminée lors du traitement des images, car il n'était pas possible de discerner l'interface entre le collimateur interne et le cristal.

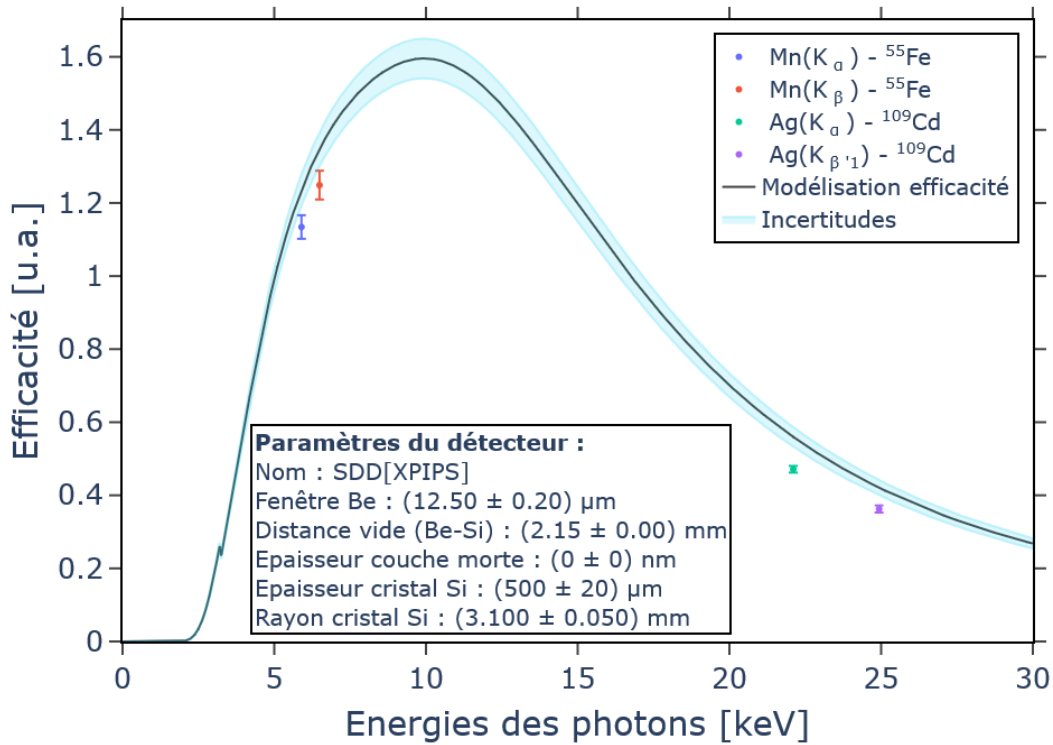


FIGURE III.12 : Efficacités expérimentales et modélisation avant optimisation

Afin d'obtenir la valeur de l'épaisseur du cristal Si, une optimisation de la fonction d'efficacité a été réalisée par une minimisation des moindres carrés, en utilisant le minimiseur IMINUIT [141]. La distance Be - Si a été fixée avec la valeur déterminée par imagerie RX, seule l'épaisseur et le rayon du cristal sont laissés libres.

La figure III.13 montre les mêmes données expérimentales précédentes, mais avec la modélisation de l'efficacité après optimisation.

Les différentes valeurs données par le constructeur et celles déterminées par tomographie et par l'optimisation sont présentées dans le tableau III.3

TABLEAU III.3 : Caractéristiques du détecteur SDD[XPIPS], données par le constructeur, extrait d'une image tomographique RX et d'une optimisation du modèle à l'aide de sources radioactives

	Distance Be - Si [mm]	Épaisseur cristal Si [μm]	Rayon cristal Si [mm]
Constructeur	2.15	500 ± 20	3.10 ± 0.05
Tomographie RX	2.11 ± 0.06		3.01 ± 0.02
Optimisation	(2.11 ± 0.06)	453 ± 3	2.97 ± 0.02

Lors des différentes expériences, des mesures d'efficacité seront réalisées à l'aide

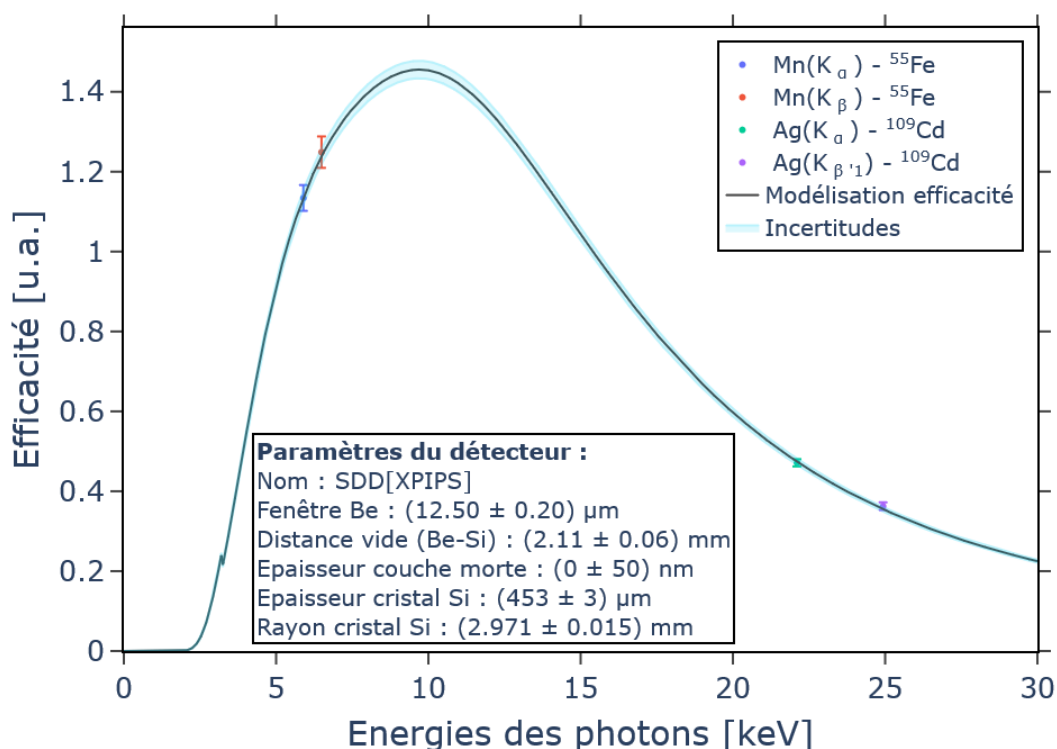


FIGURE III.13 : Efficacités expérimentales et modélisation après optimisation

des mêmes sources. Une optimisation de la distance détecteur-source sera réalisée avec les paramètres optimisés. Cette optimisation permettra de déterminer l'angle solide de l'expérience en prenant en compte les effets d'angles.

III.2-2 Détecteur CdTe

Dès les années 60, les propriétés du tellure de cadmium ("CdTe") étaient bien connues [142]. L'article de revue de F. V. Wald [142] présente les différentes applications de ce matériau, tel que des fenêtres infrarouges, des fines hétérojonctions ou encore comme détecteur nucléaire. Son apport en tant que détecteur nucléaire réside dans son numéro atomique élevé (cadmium ($Z = 48$) et tellure ($Z = 52$)). L'efficacité du détecteur est accrue, par rapport aux détecteurs SDD, pour les énergies de quelques keV à quelques centaines de keV [143].

Le détecteur Cadmium telluride (CdTe) utilisé est le détecteur "XR-100-CdTe" de la société Amptek [144, 145]. L'anode et la cathode sont situées sur les côtés du cristal comme l'indique la figure III.8. La cathode est composée d'une couche de 20 μm de platine et l'anode d'une couche 1 μm d'indium. La fenêtre d'entrée du détecteur est composée de béryllium avec une épaisseur de 100 μm. La couche morte est estimée par le constructeur à 200 nm [144] bien plus élevée que pour le détecteur

SDD. Le préamplificateur est aussi un transistor n-JFET mais contrairement au SDD il n'est pas implanté dans le semi-conducteur, mais disposé à proximité immédiate afin d'en réduire les pertes de charge. Comme pour le détecteur SDD, l'ensemble est refroidi par un assemblage Peltier (double couche) à une température de 215 K. La chaîne d'acquisition est réalisée à l'aide du "Digital Pulse Processor PX5" de la société Amptek. L'acquisition est contrôlée et visualisée à l'aide du logiciel DPPMCA fourni par la même société.

La même méthode de caractérisation du détecteur a été appliquée pour le détecteur CdTe. La figure III.14 montre une image tomographique du CdTe. Une sélection a été effectuée pour faire ressortir la fenêtre de béryllium en jaune, le cristal CdTe en couleur saumon et le système de refroidissement Peletier en bleu avec le support de la tête de détection.

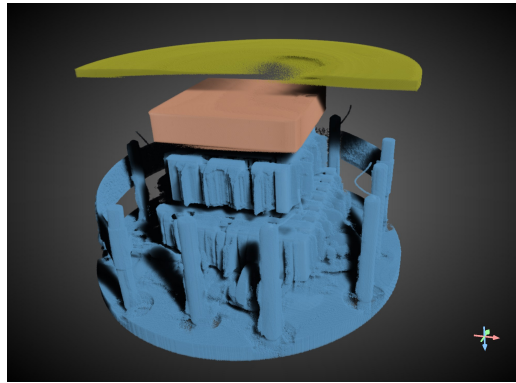


FIGURE III.14 : Image tomographique du détecteur CdTe, réalisée avec le tomographe EasyTom (équipe Prisma, Subatech)

Le tableau III.4 donne les caractéristiques du détecteur CdTe. L'optimisation n'a été réalisée que sur la surface du cristal. Le résultat obtenu est conforme aux données du constructeur. Des artefacts ont perturbé la mesure de la surface pour la tomographie RX, ce qui peut expliquer l'écart avec les données du constructeur. Les autres valeurs sont en accord avec les données du constructeur.

TABEAU III.4 : Caractéristiques du détecteur CdTe

	Distance Be - CdTe [mm]	Épaisseur cristal CdTe [mm]	Surface cristal CdTe [mm ²]
Constructeur	$1,27 \pm 0,013$	$1,00 \pm 0,013$	25.00 ± 0.002
Tomographie RX	$1,23 \pm 0.03$	$1,05 \pm 0,05$	25.9 ± 0.5
Optimisation	$(1,27 \pm 0,013)$	$(1,00 \pm 0,013)$	24.98 ± 0.04

III.2-3 Détecteur HPGe[RX]

Le dernier détecteur utilisé est un détecteur germanium de grande pureté (High-Purity Germanium HPGe). Il s'agit du même détecteur utilisé pendant les thèses de D. Ragheb [6], M. Hazim [12] et A. Subercaze [8]. M. Hazim a effectué l'optimisation des paramètres du détecteur en fonction d'un modèle d'efficacité, nous utiliserons les mêmes paramètres (voir tableau III.5) que lui pendant nos expériences.

TABLEAU III.5 : Caractéristiques optimisées du détecteur HPGe

Couche morte	Distance Be-Ge	Rayon cristal Ge	Épaisseur fenêtre Be
1,6 μm	8,64 \pm 0,4 mm	3,82 \pm 0,4 mm	50 μm

Un blindage a été développé pour ce détecteur pendant la thèse de D. Ragheb (voir figure III.15). Ce blindage est là pour réduire le bruit de fond produit par les réactions nucléaires provenant de la ligne ou de l'arrêt de faisceau. Il est composé d'une couche de 4 cm de plomb qui va protéger des rayonnements gamma, une couche de 2 cm de cuivre pour atténuer les rayons X provenant du plomb et enfin une couche de 2 mm d'aluminium pour absorber les rayons X provenant du cuivre. Ce détecteur permet d'avoir un bon signal/bruit, mais limite la géométrie de l'expérience par sa taille imposante. La distance minimale détecteur-cible est de 16 cm.

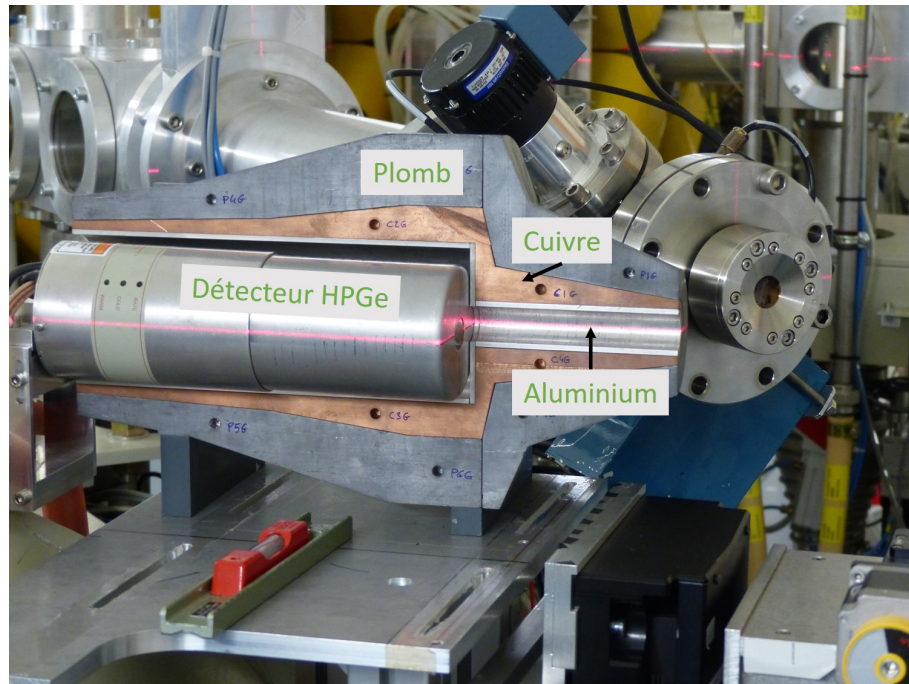


FIGURE III.15 : Détecteur HPGe avec son blindage

III.2-4 Analyses des spectres RX

Les spectres de rayons X obtenus ont été ensuite analysés à l'aide d'un code d'analyse permettant principalement d'extraire l'aire des pics d'intérêt et de soustraire le bruit de fond. Afin d'expliquer la méthodologie pour l'analyse des spectres, chaque étape va être expliquée à partir d'un spectre de rayons X de titane. Le spectre extrait de la chaîne d'acquisition du détecteur SDD est présenté sur la figure III.16 (courbe bleue). Le spectre rouge correspond à une acquisition sans la cible, normalisé par la charge. Ce spectre permet d'identifier les pics ne provenant pas de la cible et de les soustraire s'ils se trouvent dans une région d'intérêt.

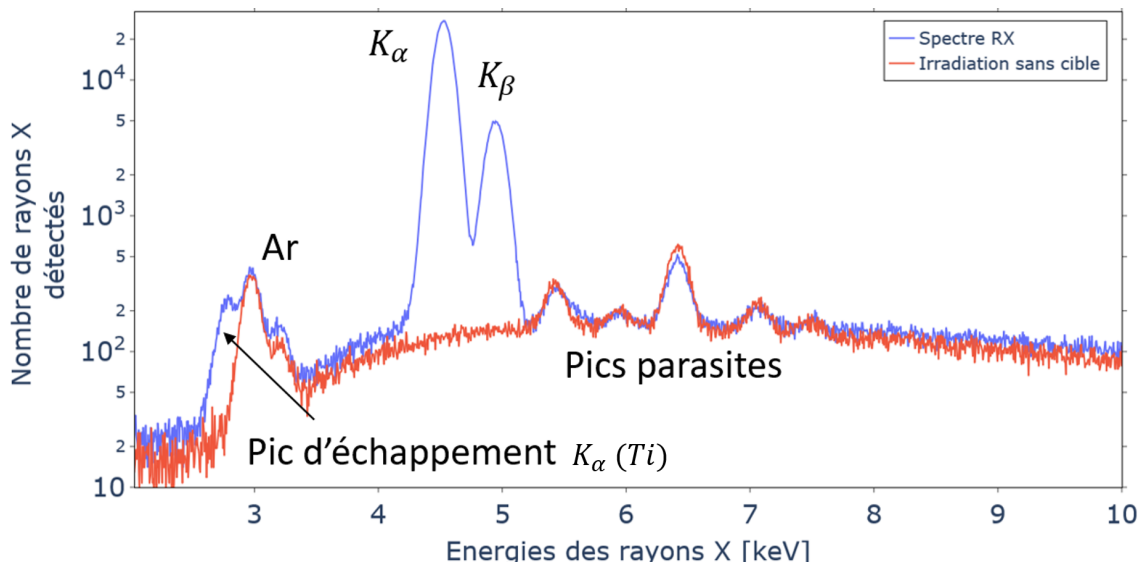


FIGURE III.16 : Spectre rayons X d'une cible fine de titane, extrait de la chaîne d'acquisition du détecteur SDD

III.2-4-a Correction du temps mort des détecteurs

Lorsqu'un événement est en cours de traitement, aucun autre événement ne peut être pris en compte. Le temps mort représente le taux d'événements n'ayant pas été pris en compte lors de l'acquisition. Ce taux est déterminé par la chaîne d'acquisition. Une correction linéaire est appliquée pour corriger du temps mort lors de l'analyse des spectres, en utilisant la relation III.8. Avec N_{XR}^{DT} , le nombre de coups corrigés du temps mort, N_{XR} le nombre de coups mesurés dans le spectre et DT la fraction de temps mort. Lors des différentes acquisitions, le temps mort des détecteurs a une valeur inférieure à 10% et le plus souvent autour de 5%.

$$N_{XR}^{DT} = N_{XR} \times \frac{1}{1 - DT}, \quad (\text{III.8})$$

$$\frac{\Delta N_{XR}^{DT}}{N_{XR}^{DT}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{XR}}{N_{XR}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta DT}{DT}\right)^2}. \quad (\text{III.9})$$

III.2-4-b Estimation du bruit de fond - SASNIP

En 1988, Ryan et al. [146] proposent un algorithme d'élimination du bruit de fond ("Statistics-sensitive Non-linear Iterative Peak-clipping (SNIP)"). Le principe est qu'à chaque itération p , la valeur contenue pour une énergie (canal) "i" est déterminée par la relation suivante :

$$y_i^{(p)} = \min \left\{ y_i^{(p-1)}, \frac{1}{2} [y_{(i+p)}^{(p-1)} + y_{(i-p)}^{(p-1)}] \right\}. \quad (\text{III.10})$$

Afin de réduire le temps de calcul, avant chaque calcul itératif, le spectre est transformé à l'aide d'un double logarithme :

$$z_i = \log \left(\log \left(\sqrt{y_i + 1} + 1 \right) + 1 \right), \quad (\text{III.11})$$

et la transformation inverse est effectuée à la fin de l'itération :

$$y_i = (\exp(\exp(z_i) - 1) - 1)^2 - 1. \quad (\text{III.12})$$

Une amélioration de cet algorithme a été proposée par Morhác et al. [147] afin d'adapter la fenêtre de scan uniquement aux régions d'intérêts, c'est-à-dire en présence d'un pic. Pour chaque région d'intérêt, déterminée par l'utilisateur, une valeur de fenêtre est fixée. Le calcul de la nouvelle valeur du canal i est effectué uniquement si le canal est dans une région d'intérêt. Néanmoins, cette solution ne permet pas d'avoir un scan optimal des pics étant donné que les valeurs des fenêtres sont fixées. Shi et al. [148] ont proposé une nouvelle optimisation de l'algorithme, en effectuant une approximation par étapes ("Step-approximation SNIP - SA SNIP"). La fenêtre de scan est directement liée à la largeur à mi-hauteur, et un paramètre est ajusté au fur et à mesure des itérations pour faire varier la taille de la fenêtre de scan. Après chaque itération, nous obtenons des valeurs de bruit de fond pour l'ensemble du spectre. À l'étape 6 de la figure III.17, on calcule la somme (B^{n+1}) de l'aire sous les pics (y_{in_i}) et de l'aire en dehors des pics (y_{out_i}). Avec une pondération (ω) correspondant au rapport du nombre de coups dans le spectre (y_i) à l'itération i sur

le spectre initial. Enfin, une comparaison est effectuée en étape 7 par rapport à la valeur précédente B^n , si l'écart est supérieur à 0,5 % on retourne à l'étape 2 et ainsi de suite.

La figure III.17 présente l'algorithme utilisé pour l'analyse des spectres (extrait de la publication [148]).

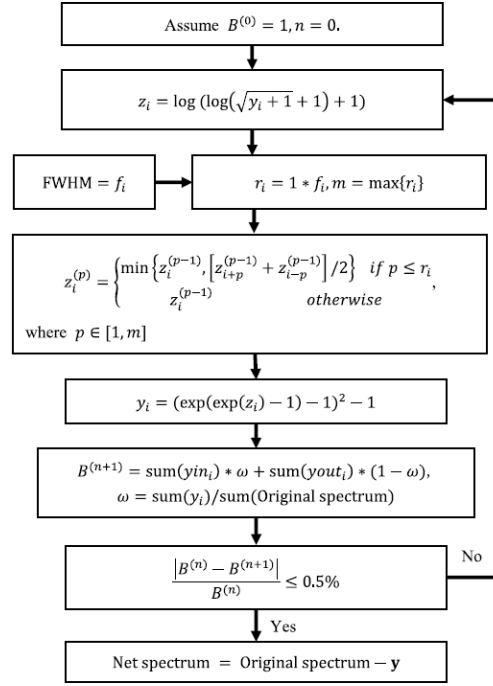


FIGURE III.17 : Différentes étapes de l'algorithme SASNIP [148]

L'erreur associée à l'estimation du bruit de fond est donnée par la relation suivante :

$$\Delta N_{XR}^{bkg} = \sqrt{N_{XR}^{bkg}}. \quad (\text{III.13})$$

Le bruit de fond ajusté est montré sur le spectre rayons X de la cible de titane (en rouge) (voir figure III.18)

III.2-4-c Détermination du nombre de rayons X détectés

Pour chaque région d'intérêt, l'utilisateur définit le nombre de pics souhaités. Ensuite un ajustement gaussien est réalisé dans chaque région d'intérêt, en utilisant le minimiseur IMINUIT [141]. Lors de nos ajustements, les X^2 -réduits n'ont pas dépassé une valeur de 3.

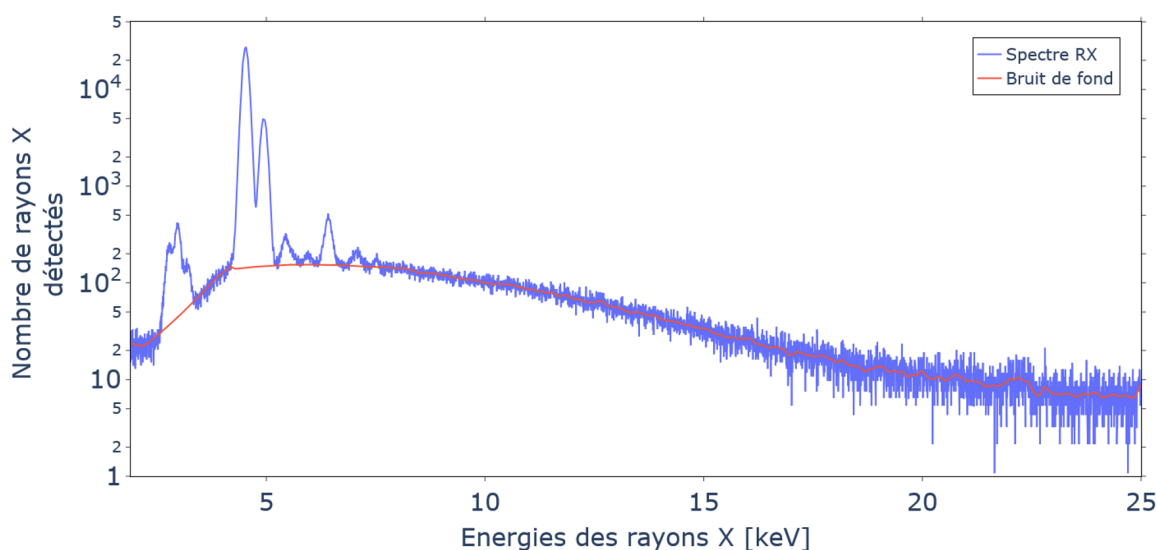


FIGURE III.18 : Spectre rayons X d'une cible fine de titane (en bleu) et de l'estimation du bruit de fond (en rouge)

L'incertitude associée à l'erreur d'ajustement est déterminée par la somme du résiduel au carré, selon la relation suivante :

$$\Delta N_{fit} = \sqrt{\sum_i^n (N_{XR}^i - N_{fit}^i)^2}. \quad (\text{III.14})$$

La figure III.19 montre le spectre de titane (en bleu) avec la courbe d'ajustement du spectre (en vert), correspondant à la somme de l'ajustement gaussien et du bruit de fond estimé (en rouge). Un zoom est montré sur la région d'intérêt du titane montrant l'ajustement correct des pics K_α et K_β .

Le nombre de rayons X correspond à l'aire de l'ajustement gaussien sur $\pm 4\sigma$ autour de la position du pic. L'incertitude associée est donnée par la relation suivante :

$$\Delta N_{XR} = \Delta N_{stat} + \Delta N_{bkg} + \Delta N_{fit}. \quad (\text{III.15})$$

III.3 Conclusion de chapitre

Dans ce chapitre, les dispositifs expérimentaux ont été présentés. Les différents détecteurs qui peuvent servir à la mesure de l'intensité/charge ont été décrits, ainsi que les trois détecteurs de rayons X utilisés dans les chapitres suivants. Enfin la méthodologie appliquée pour déterminer le nombre de rayons X dans les différents pics a été détaillée. Des informations complémentaires seront apportées dans les chapitres suivants, plus spécifiques aux expériences réalisées.

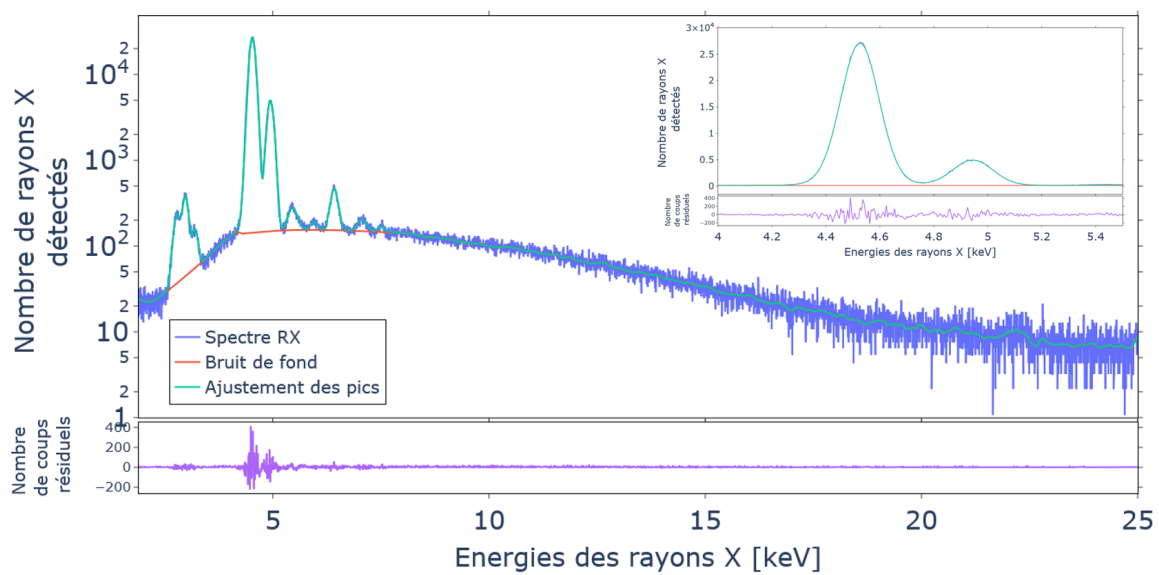


FIGURE III.19 : Spectre rayons X d'une cible fine de titane, après ajustement des pics

Chapitre IV

Mesures de sections efficaces d'ionisation

Dans le chapitre II, les données disponibles de la littérature pour différentes cibles ont été recensées. Il apparaît un manque, voire une absence, de données expérimentales pour des énergies de plusieurs dizaines de MeV. L'un des objectifs de cette thèse est de mettre en œuvre la méthode HE-PIXE pour analyser des objets du patrimoine. La connaissance de la section efficace d'ionisation est une des informations indispensables pour effectuer une analyse quantitative à l'aide de la méthode PIXE.

Plusieurs acquisitions ont été réalisées sur différentes cibles minces, couvrant une large gamme de numéro atomique ($22 \leq Z \leq 47$), afin d'en déterminer la section efficace de production de rayons X de la couche K pour remonter ensuite à la section efficace d'ionisation. Des résultats ont déjà été publiés pour des éléments avec des numéros atomiques plus élevés [13] et ont montré un bon accord avec les calculs théoriques dans la gamme d'énergie d'études de cette thèse. La méthodologie appliquée va être explicitée, suivie d'une présentation et d'une discussion sur les résultats obtenus. Une comparaison du modèle théorique RECPSSR sera réalisée également avec les nouvelles données acquises. Enfin une présentation des résultats sous la forme de section efficace d'ionisation universelle sera proposée et l'opportunité d'ajuster un modèle empirique sera discutée.

IV.1 Méthodologie générale

La mesure expérimentale directe de la section efficace d'ionisation σ_i nécessiterait de mesurer les émissions des rayons X et d'électrons Auger en même temps. Afin de simplifier la mesure, la section efficace d'ionisation σ_i est déterminée à partir de la section efficace de production de rayons X σ_X . Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la section efficace de production de rayons X de la couche K_i σ_{XK_i} .

Les mesures des sections efficaces de production de rayons X ont été réalisées avec des cibles minces, permettant de négliger les variations d'énergie, l'autoabsorption des rayons X et de section efficace d'ionisation à l'intérieur de la cible.

IV.1-1 Cibles minces utilisées

Les mesures de sections efficaces de production de rayons X ont été réalisées avec différentes cibles provenant de la société Goodfellow [149]. Ces différentes cibles présentent une pureté élémentaire supérieure à 99,9 % [149] et une épaisseur de $10 \mu\text{m} \pm 15\%$. Deux cibles ont été réutilisées des travaux de M. Hazim [12, 13], il s'agit d'une cible de cuivre (Cu10-2015) et d'une d'argent (Ag10-2012) de dimensions $25 \times 25 \text{ mm}^2$. De nouvelles cibles de titane (Ti10-2020), de chrome (Cr10-2020), de cuivre (Cu10-2020), de molybdène (Mo10-2020) et d'argent (Ag10-2020) ont également été utilisées. Ces nouvelles cibles ont une dimension de $50 \times 50 \text{ mm}^2$.

Afin de minimiser l'incertitude sur la valeur de la section efficace de production de rayons X, une estimation plus précise de l'épaisseur des cibles était nécessaire. À la réception, chacune des feuilles a été pesée à l'aide d'une balance de haute précision $\delta m = 10^{-5} \text{ g}$. La mesure de la surface S a été déterminée à l'aide d'une règle avec une précision $\delta l = \frac{0,5}{\sqrt{3}} \text{ mm}$. En supposant que les feuilles soient homogènes, l'épaisseur moyenne e de chaque cible et l'incertitude associée seront déterminées à l'aide de la formule suivante :

$$e \pm \Delta e = \frac{m}{\rho \cdot S} \pm e \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2} \quad (\text{IV.1})$$

où ρ est la densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) de la cible.

Les caractéristiques de chacune des cibles sont présentées dans le tableau IV.1

TABLEAU IV.1 : Caractéristiques des cibles utilisées

Nom des cibles	Numéro atomique (Z)	Densité(ρ) [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	Épaisseur(d) [μm]
Ti10-2015	22	4,54	$9,95 \pm 0,09$
Ag10-2012	47	10,5	$10,11 \pm 0,09$
Ti10-2020	22	4,54	$10,46 \pm 0,09$
Cr10-2020	24	7,18	$(10 \pm 1,5 ;$ $11,5 \pm 1,6)$
Cu10-2020	29	8,96	$9,67 \pm 0,08$
Mo10-2020	42	10,2	$10,97 \pm 0,09$
Ag10-2020	47	10,5	$10,29 \pm 0,08$

La cible de chrome (Cr10-2020) est fournie avec un support polyester permanent de $125 \mu\text{m} \pm 10\%$. Le calcul précédent n'est donc pas possible pour cette cible. L'épaisseur de la cible a été déterminée en utilisant le fait que la couche de polyester va entraîner une absorption des photons X émis par la cible de chrome. Deux acquisitions ont été réalisées, le détecteur regarde soit la face de chrome, soit la face de polyester. L'épaisseur atténuante de polyester d_{PET} est, dans ce cas, déterminé par la relation suivante :

$$\rho d_{PET} = -\ln \left(\frac{N_{XK\beta}^{PET}}{N_{XK\alpha}^{PET}} \times \frac{N_{XK\alpha}^{Cr}}{N_{XK\beta}^{Cr}} \right) \frac{1}{\left(\frac{\mu}{\rho}(K\beta) - \frac{\mu}{\rho}(K\alpha) \right)}. \quad (\text{IV.2})$$

Connaissant l'épaisseur de polyester ρd_{PET} , et la masse totale de la cible m_{tot} , le calcul de l'épaisseur de chrome devient :

$$d_{Cr} = \frac{m_{Cr}}{\rho_{Cr}S} = \frac{m_{tot} - m_{PET}}{\rho_{Cr}S} = \frac{m_{tot} - \rho d_{PET}S}{\rho_{Cr}S} = \frac{\frac{m_{tot}}{S} - \rho d_{PET}}{\rho_{Cr}}. \quad (\text{IV.3})$$

En supposant que le film de polyester est un film PET, de densité $1,34 \text{ g. cm}^{-3}$, ce calcul donne une épaisseur de chrome de $(11,5 \pm 1,6) \mu\text{m}$. Ce calcul n'a pas permis de réduire l'incertitude associée à l'épaisseur de la cible de chrome. Il est à noter que ce résultat est obtenu en supposant que le support de polyester est du PET. Une comparaison entre les résultats obtenus avec les deux épaisseurs sera effectuée.

L'impact de la localisation du faisceau sur les différentes cibles a été évalué en mesurant les rayons X émis à différentes positions sur les différentes feuilles. Une variation de 1 % est évaluée entre le centre de la cible et les différentes positions autour. Cette fluctuation entraîne soit une surestimation, soit une sous-estimation du nombre de rayons X détectés. L'incertitude correspondant aux nombres de rayons X détectés prend en compte cette variabilité.

IV.1-2 Détermination de la section efficace de production de rayons X

La première étape consiste à déterminer, à partir d'un spectre, le nombre de rayons X de l'élément et de la transition considérée. La méthodologie présentée dans le chapitre III.2-4 est appliquée pour déterminer le nombre de coups détectés dans chaque pic caractéristique.

La section efficace moyenne de production de rayons X d'une transition K_i est définie, pour une énergie de faisceau de particules incidentes données, par les équations suivantes :

$$\sigma_{XK_i} = \frac{N_{XK_i}^Z \cdot Ab(K_i)}{N_p \cdot N^Z \cdot \varepsilon^{tot}(K_i)}; \quad (IV.4)$$

$$\frac{\Delta\sigma_{XK_i}}{\sigma_{XK_i}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{XK_i}^Z}{N_{XK_i}^Z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_p}{N_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon^{tot}(K_i)}{\varepsilon^{tot}(K_i)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Ab(K_i)}{Ab(K_i)}\right)^2} \quad (IV.5)$$

avec $Ab(K_i)$ le terme lié à l'autoabsorption des rayons X dans de la cible définie par la relation suivante :

$$Ab(K_i) = \frac{\frac{\mu}{\rho}(K_i) \cdot \rho \cdot \frac{\cos \phi}{\cos \theta}}{1 - \exp\left(-\frac{\mu}{\rho}(K_i) \cdot \frac{\rho d}{\cos \theta}\right)}, \quad (IV.6)$$

où $\frac{\mu}{\rho}(K_i)$ est le coefficient d'atténuation massique totale de la cible pour l'émission K_i et ρd l'épaisseur surfacique de la cible.

La section efficace de production de rayons X totale de la couche K σ_{XK}^{tot} peut être déterminée par deux méthodes. La première consiste à déterminer la section efficace de production de rayons X σ_{XK_i} de chacune des émissions K_i et de les additionner. La section efficace de production totale de rayons X σ_{XK}^{tot} peut être également calculée à partir d'une raie caractéristique. La conversion sera réalisée à l'aide de l'intensité relative de la raie considérée ($b(K_i)$) (voir chapitre II.2-2). Ces deux méthodes correspondent aux équations suivantes :

$$\sigma_{XK}^{tot} \pm \Delta\sigma_{XK}^{tot} = \sum_i \sigma_{XK_i} \pm \sqrt{\sum_i (\Delta\sigma_{XK_i})^2}; \quad (IV.7)$$

$$\sigma_{XK}^{tot} \pm \Delta\sigma_{XK}^{tot} = \frac{\sigma_{XK_i}}{b(K_i)} \pm \sigma_{XK}^{tot} \sqrt{\left(\frac{\Delta\sigma_{XK_i}}{\sigma_{XK_i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b(K_i)}{b(K_i)}\right)^2}. \quad (IV.8)$$

Enfin, la section efficace d'ionisation σ_i est calculée à partir de la section efficace de production totale de rayons X σ_{XK}^{tot} , selon la relation suivante, en faisant intervenir le rendement de fluorescence ω_K :

$$\sigma_i \pm \Delta\sigma_i = \frac{\sigma_{XK}^{tot}}{\omega_K} \pm \sigma_i \sqrt{\left(\frac{\Delta\sigma_{XK}^{tot}}{\sigma_{XK}^{tot}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\omega_K}{\omega_K}\right)^2}. \quad (IV.9)$$

IV.1-3 Rapport d'intensité

Pour chaque cible, les raies K_α et K_β seront identifiées et quantifiées. Ce rapport est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} = \frac{N_{XK_\beta}^Z \cdot Ab(K_\beta)}{\varepsilon(K_\beta)} \times \frac{\varepsilon(K_\alpha)}{N_{XK_\alpha}^Z \cdot Ab(K_\alpha)}. \quad (\text{IV.10})$$

Du fait des énergies proches entre les transitions K_α et K_β , l'incertitude associée au rapport d'intensité, prendra en compte uniquement l'erreur liée au nombre de rayons X.

$$\frac{\Delta I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}}{I_{K_\beta}/I_{K_\alpha}} = \sqrt{\sum_{i=\alpha}^{\beta} \left(\left(\frac{\Delta N_{XK_i}^Z}{N_{XK_i}^Z} \right)^2 \right)}. \quad (\text{IV.11})$$

IV.1-4 Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé lors de la 1ère série de mesures est présenté sur la figure IV.1. Lors des différentes acquisitions, la cible a été systématiquement orientée à $\varphi = 45^\circ$ par rapport à l'axe du faisceau et le détecteur a toujours été orienté selon l'axe de la normale à la cible, regardant la face d'entrée du faisceau. Cette orientation permet de maximiser la production et la détection de rayons X, ce qui limite le temps d'irradiation.

Le nombre de rayons X est déterminé à l'aide des spectres de rayons X obtenus en utilisant des détecteurs SDD et CdTe. L'angle solide de l'expérience est déterminé en utilisant une source radioactive et en ajustant la distance détecteur-cible avec la modélisation de l'efficacité décrite dans le chapitre III.2. L'incertitude sur le nombre de rayons X prend en compte une incertitude liée à la présence de diffusés provenant de la ligne faisceau, $\approx 1\%$ en l'absence de collimateur et allant jusqu'à 3% avec collimateur.

La charge envoyée par le faisceau est mesurée à l'aide de l'arrêt de faisceau, visible sur l'image IV.1, dans presque tous les cas. Afin de limiter l'impact de l'activation de l'arrêt de faisceau sur le temps mort de nos détecteurs, pour une série d'acquisitions la mesure de la charge a été réalisée avec une chambre d'ionisation PTW (voir Chapitre III.1-2-c), après étalonnage à l'aide de l'arrêt faisceau. Enfin, pour une autre série (série n°3), la mise en place de l'arrêt de faisceau n'était pas possible. La mesure de la charge a donc été réalisée également à l'aide de la chambre d'ionisation, mais étalonnée avec une feuille moniteur d'argent. Dans ce cas, nous avons considéré que la valeur RECPSSR de l'argent à 68 MeV était valide.

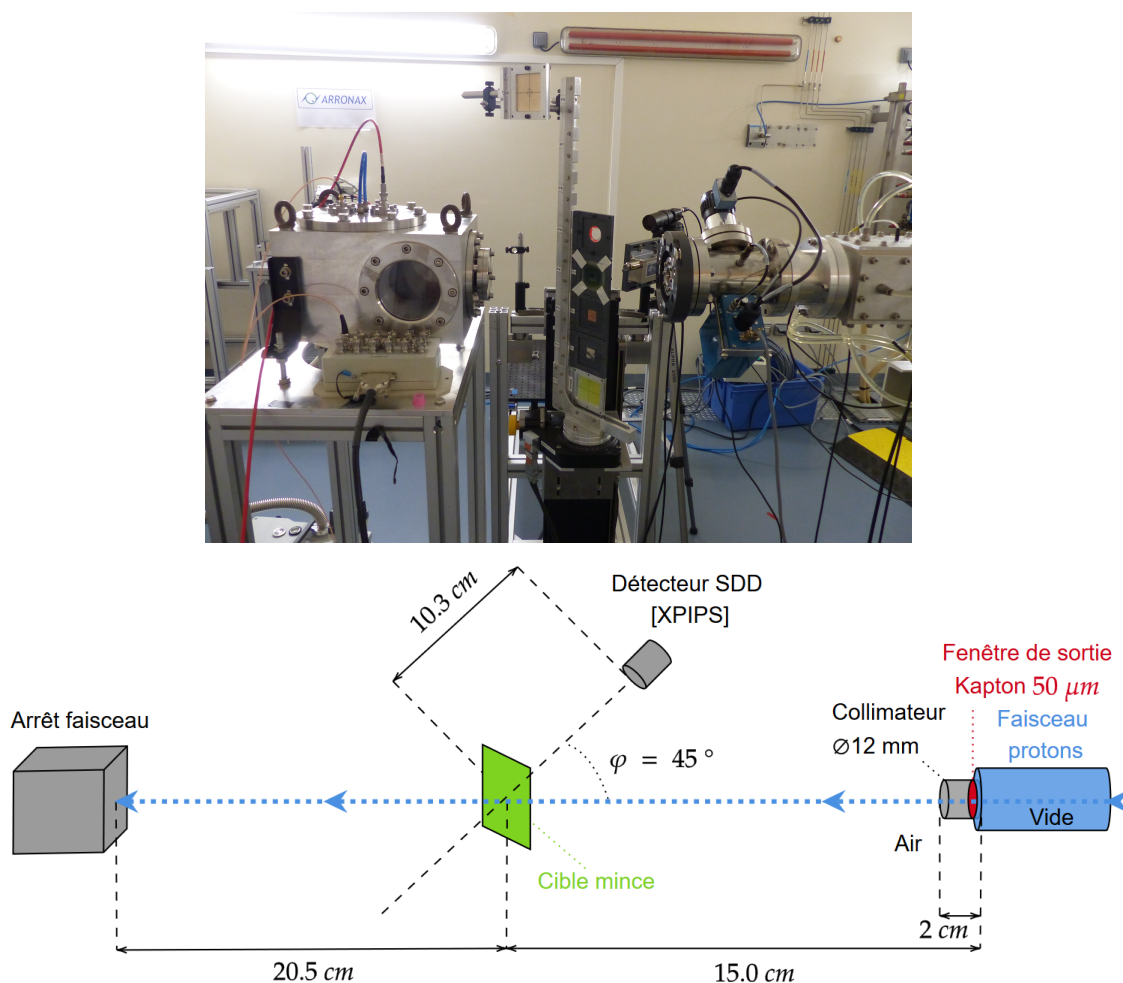


FIGURE IV.1 : Vue du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de section efficace de production de rayons X lors de la mesure n°1, et son schéma de principe.

Sur la photo IV.1, le porte-échantillon dispose d'un miroir (en bas) permettant d'effectuer l'alignement de l'axe, mais aussi du détecteur. Les différentes mesures ont été réalisées à l'aide principalement du détecteur SDD (voir chapitre III), mais également avec le concours du détecteur CdTe (voir chapitre III). Le temps mort a été maintenu à des valeurs maximales proches de 5% pour éviter tout problème de non-linéarité de la correction du temps mort.

L'ensemble des mesures a été réalisé avec des faisceaux de protons ayant des énergies à la sortie de la ligne (avant la fenêtre de sortie en kapton) de 16,75 à 68 MeV. La dispersion en énergie, par retour d'expérience, est évaluée à $FWHM = \pm 0,5 \text{ MeV}$ pour les protons. L'énergie du faisceau moyen dans la cible E_c est calculée

à partir du logiciel SRIM (voir partie III.1-2) selon la relation suivante :

$$E_c(E_i) = \frac{E_e + E_s}{2} \quad (\text{IV.12})$$

où les énergies E_i , E_e , E_s sont respectivement les énergies à la sortie de la ligne faisceau, à l'entrée et à la sortie de la cible exprimées en MeV. En tenant compte de la dispersion en énergie de l'accélérateur, l'erreur associée à l'énergie moyenne de la cible E_c est décrite par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta^+ &= E_c(E_i) - E_c(E_i + 0,5 \text{ MeV}); \\ \Delta^- &= E_c(E_i) - E_c(E_i - 0,5 \text{ MeV}); \\ \Delta E_c(E_i) &= \frac{\Delta^+ + \Delta^-}{2}. \end{aligned}$$

Enfin, une acquisition d'un spectre blanc, c'est-à-dire en présence du faisceau, mais sans la cible, a été enregistrée afin de permettre l'identification des pics parasites provenant de l'ambiance. La soustraction du bruit de fond permet, si nécessaire, d'éliminer un pic parasite se trouvant dans la zone d'intérêt.

IV.2 Résultats et discussion

IV.2-1 Spectre rayons X des différentes cibles

IV.2-1-a Titane

Un spectre de rayons X (en bleu) d'une cible de titane irradiée par un faisceau de protons de 34 MeV est présenté sur la figure IV.2. La courbe rouge sur la figure de gauche correspond à un spectre de rayons X sans cible. La courbe en pointillée rouge sur la figure de droite correspond à l'ajustement de l'ensemble des pics identifiés dans le spectre de rayons X de la cible, en tenant compte de l'ajustement du bruit de fond (voir Chapitre III.2). La courbe violette sur la figure de droite, en dessous, correspond aux coups résiduels après soustraction du spectre RX par l'ajustement des pics. La présence des pics parasites à proximité n'a pas d'influence sur la détermination du nombre de rayons X des pics K_α et K_β . Les pics d'argon proviennent de l'ionisation de l'air au passage du faisceau de protons. Il apparaît un pic d'échappement du titane, juste avant le pic K_α de l'argon, ce pic est pris en compte pour déterminer le nombre de rayons X détectés pour l'émission K_α .

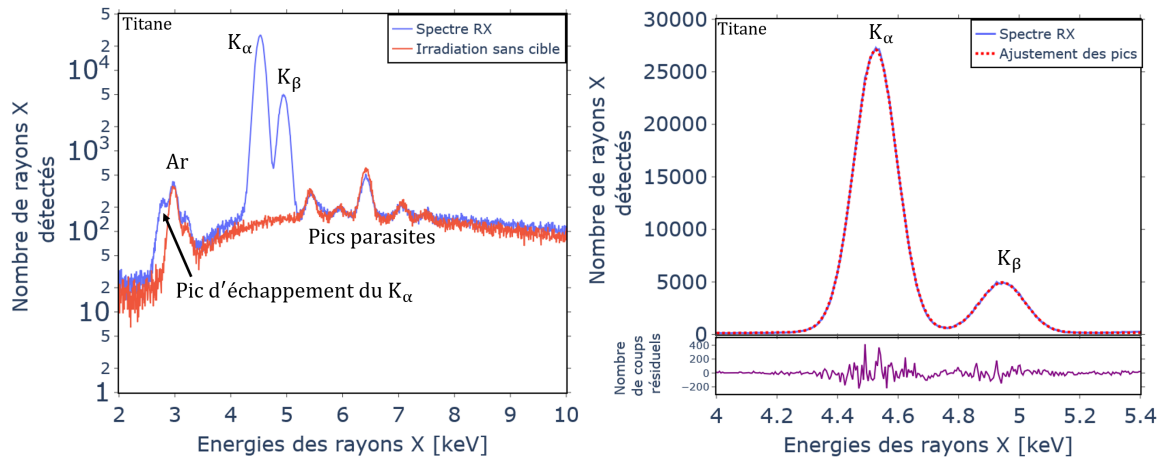


FIGURE IV.2 : Spectre de rayons X d'une cible de titane irradiée par des protons de 34 MeV, à une intensité moyenne de 55 pA pendant 977 s ; (à gauche) avec une acquisition sans la cible de titane ; (à droite) avec l'ajustement de l'ensemble des pics détectés

IV.2-1-b Chrome

La figure IV.3 montre un spectre d'une cible de chrome irradiée par un faisceau de protons de 34 MeV. Il apparaît que des pics parasites provenant de la casemate se trouvent dans la zone d'intérêt du spectre du chrome. La soustraction de l'acquisition sans cible permet de supprimer ces pics parasites. La proportion des pics parasites sur les pics principaux est de 0,3%.

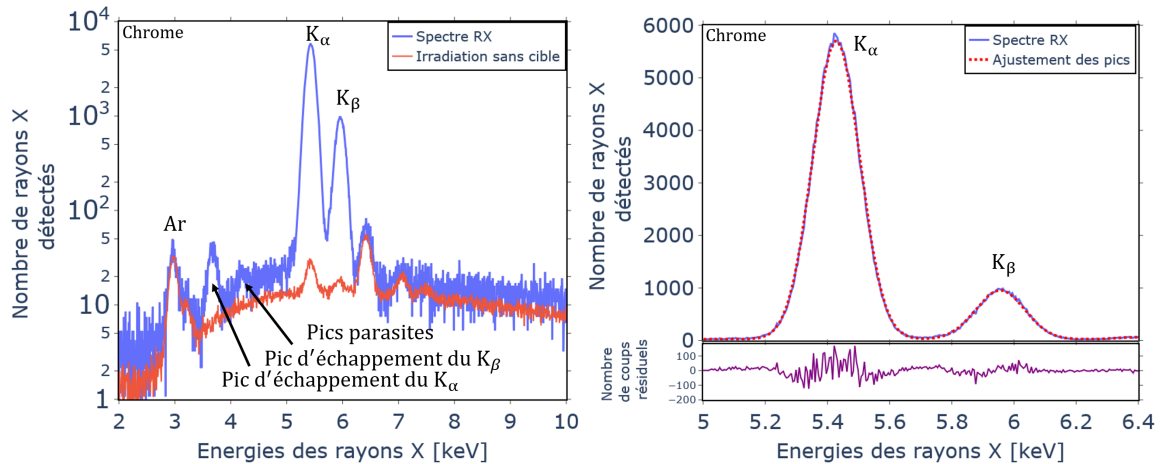


FIGURE IV.3 : Spectre de rayons X d'une cible de chrome irradiée par des protons de 34 MeV, à une intensité de moyenne de 50 pA pendant 657 s

IV.2-1-c Cuivre

La figure IV.4 montre un spectre d'une cible de cuivre irradiée par un faisceau de protons de 34 MeV. Contrairement au chrome, il n'y a pas de pics parasites présents dans la région d'intérêt des pics caractéristiques. Néanmoins, un pic parasite se trouve à une position très proche du pic d'échappement du pic K_α du cuivre. Le pic parasite représente 34 % de l'aire du pic sur le spectre RX (pic d'échappement + pic parasite). Le pic d'échappement représente environ 0,9 % du pic K_α . Comme pour le chrome, la soustraction de l'acquisition sans cible permet de supprimer ce problème. La différence entre le niveau du spectre RX et de l'acquisition sans cible peut s'expliquer par l'absence du rayonnement de freinage de la cible ([29]) lors de l'acquisition sans cible.

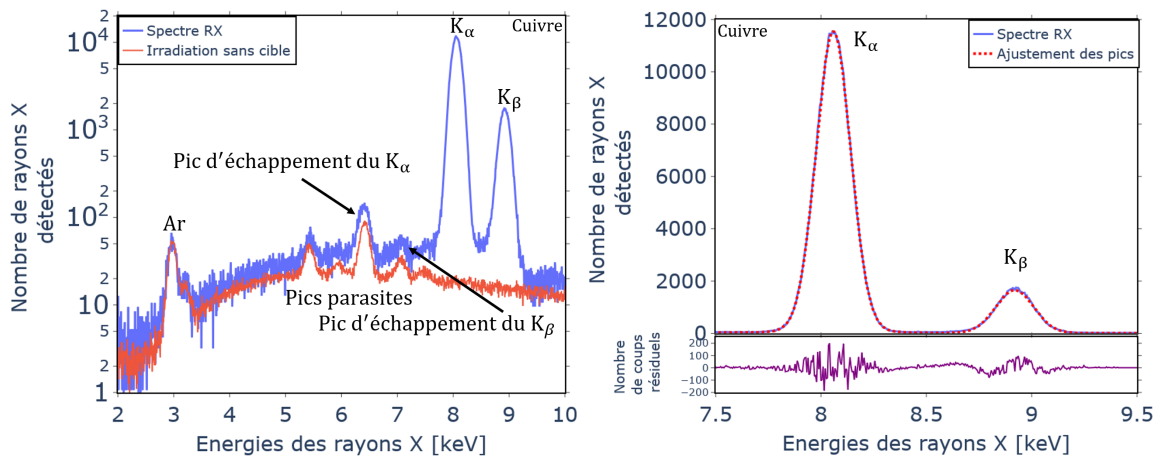


FIGURE IV.4 : Spectre rayons X d'une cible de cuivre irradiée par des protons de 34 MeV, à une intensité moyenne de 44 pA pendant 1244 s

IV.2-1-d Molybdène

Le spectre d'une cible de molybdène obtenu lors de l'irradiation par un faisceau de protons de 34 MeV est montré sur la figure IV.5. L'acquisition sans cible montre une zone quasi linéaire au-dessous des pics caractéristiques du molybdène. Outre les pics caractéristiques, un pic est visible à environ 18,4 keV qui pourrait correspondre à un pic satellite $Z + 1$, provenant de la conversion interne des atomes résiduels lors des réactions nucléaires [150]. Une déformation est visible également avant le pic K_α . Cette déformation apparaît avec la cible de molybdène, d'argent et avec la source de ^{109}Cd . Afin de l'identifier, nous avons utilisé la source de ^{109}Cd et différents collimateurs pour étudier la réponse du détecteur. Cette déformation est liée à l'absorption des rayons X sur le bord du détecteur. L'aire correspondant à

cette déformation correspond à 2 % de l'aire du pic K_α du molybdène. Lors des mesures du nombre de rayons X, cette zone n'est pas prise en compte.

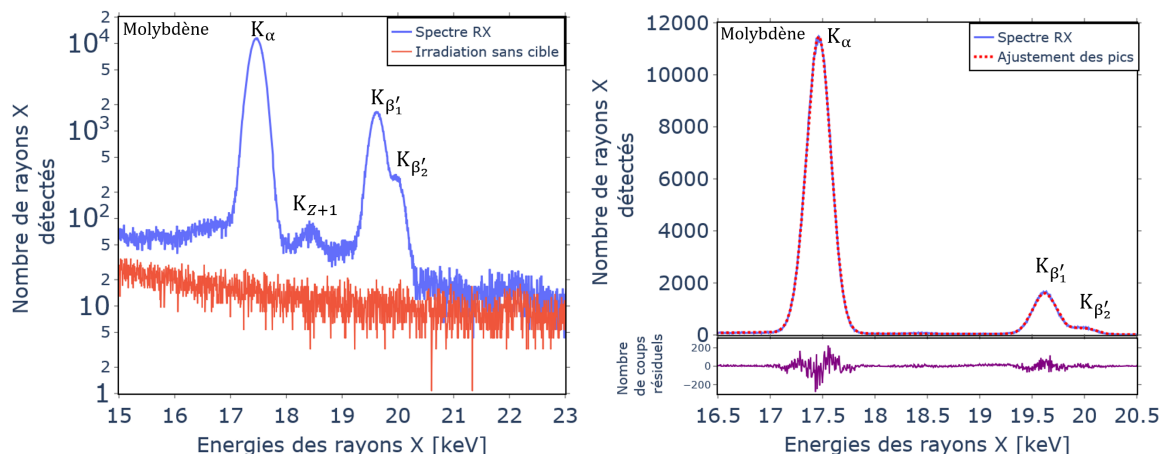


FIGURE IV.5 : Spectre rayons X d'une cible de molybdène irradiée par des protons de 34 MeV, avec une intensité moyenne de 63 pA pendant 5795 s

IV.2-1-e Argent

La figure IV.6 montre un spectre d'une cible d'argent irradiée par un faisceau de protons de 34 MeV. Comme pour le molybdène, il apparaît un pic caractéristique d'un satellite de l'argent. Néanmoins, ce pic ne va pas modifier l'aire du pic. La déformation, déjà discutée pour le molybdène, est également visible en amont du pic K_α et l'aire correspond à 4 % du pic K_α de l'argent. Cet écart est pris en compte par l'efficacité du détecteur, en effet une acquisition à l'aide d'une source de ^{109}Cd a été réalisée à la même distance du détecteur.

IV.2-1-f Rapports des intensités des raies

Lors des différentes acquisitions, pour chacune des cibles, nous avons déterminé l'intensité des raies K_α et K_β pour calculer le rapport d'intensités $\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$. La figure IV.7 présente les moyennes pondérées des différentes cibles par région d'énergie des protons incidents, associée à celle déterminée par Daoudi et al. [104] (voir chapitre II.2-2), ainsi que notre valeur sur l'ensemble des résultats.

La moyenne pondérée de l'ensemble de nos mesures et celle de Daoudi et al. [104] est indiquée dans le tableau IV.2.

Nos résultats sont cohérents et très similaires à ceux déterminés par Daoudi et al. [104]. La méthode de quantification du nombre de rayons X dans les différents pics est satisfaisante au vu de ces résultats.

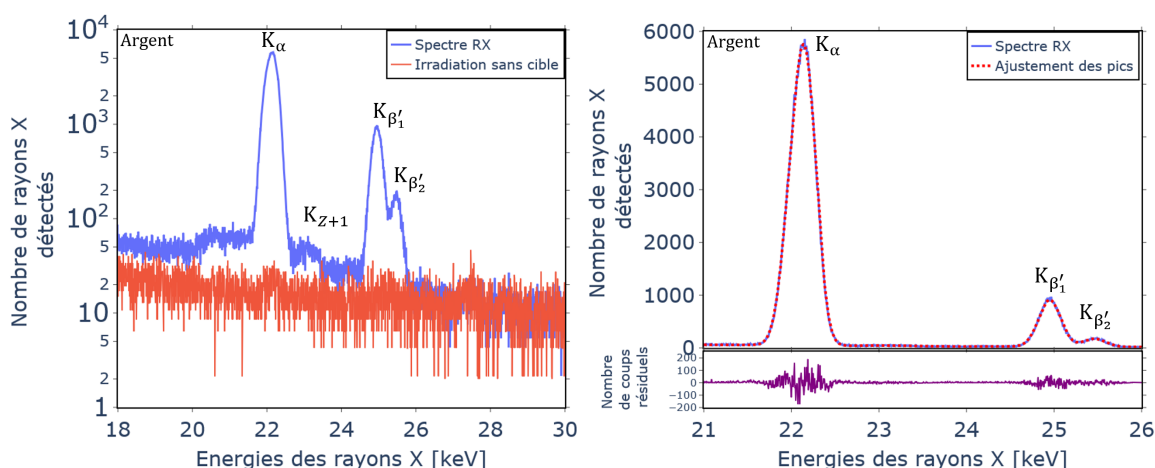


FIGURE IV.6 : Spectre rayons X d'une cible d'argent irradiée par des protons de 34 MeV, avec une intensité moyenne de 105 pA pendant 7006 s

TABLEAU IV.2 : La moyenne pondérée du rapport d'intensité $\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}}$ pour les différents éléments

Element	Notre valeur	Daoudi et al. [104]
Titane	$0,1289 \pm 0,0006$	$0,1281 \pm 0,0003$
Chrome	$0,1316 \pm 0,0006$	$0,1322 \pm 0,0003$
Cuivre	$0,1361 \pm 0,0004$	$0,1368 \pm 0,0003$
Molybdène	$0,197 \pm 0,004$	$0,2013 \pm 0,0004$
Argent	$0,205 \pm 0,004$	$0,2012 \pm 0,0003$

IV.2-2 Valeurs expérimentales de la section efficace de production totale de rayons X de la couche K pour les différentes cibles

Les différents résultats présentés sur les figures dans cette partie correspondent à la section efficace de production totale de rayons X obtenue en effectuant la somme des sections efficaces de production partielle de rayons X. Lorsque plusieurs acquisitions ont été réalisées pour une même énergie dans les mêmes conditions expérimentales, la valeur affichée correspond à la moyenne pondérée des résultats de section efficace de production totale de rayons X.

À titre d'exemple, le tableau IV.3 donne les valeurs des sections efficaces de production de rayons X partielle des raies K_α et K_β , dans le cas de l'irradiation d'une cible de cuivre par un faisceau de protons de 16,75 MeV, 34 MeV et 54 MeV. À partir de ces calculs, la section efficace de production de rayons X totale est déterminée en utilisant :

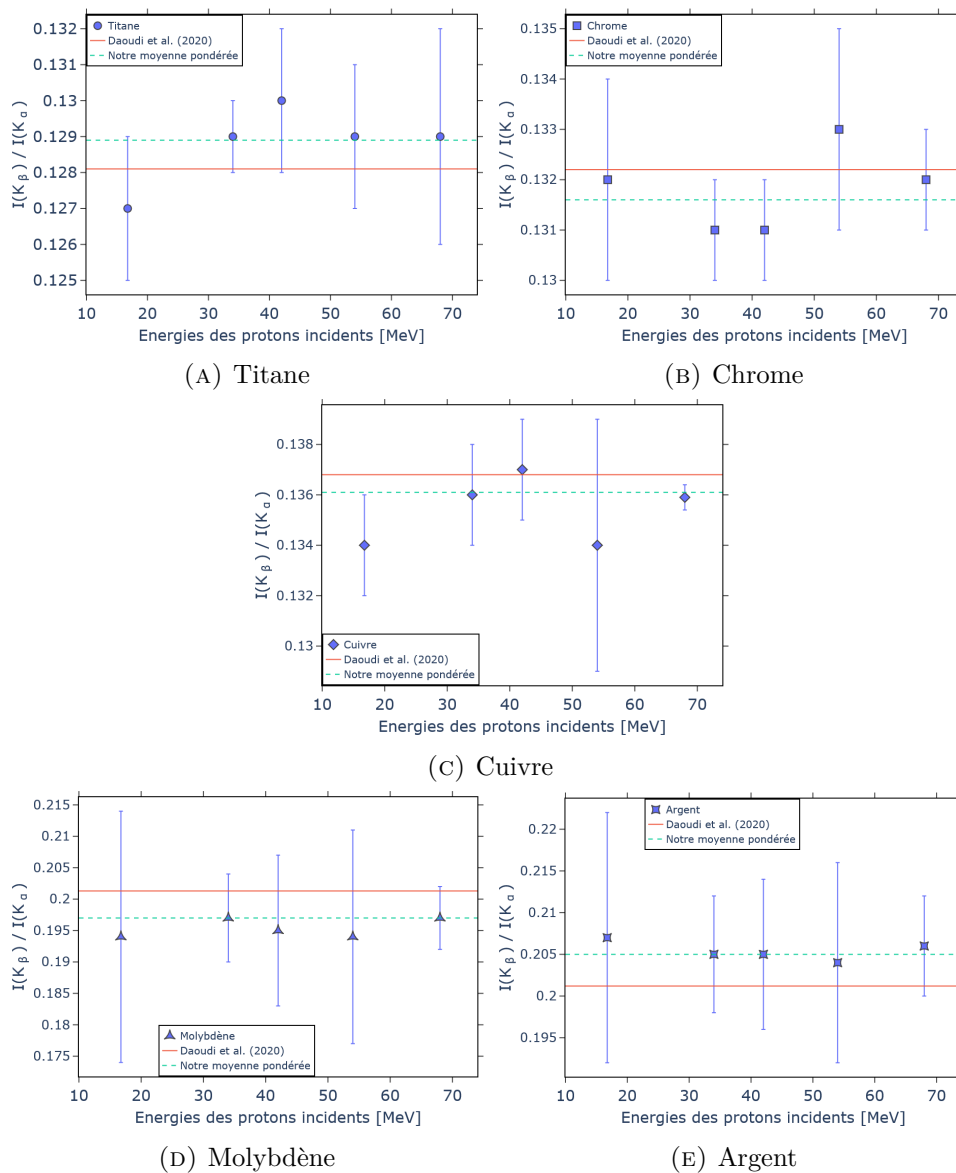


FIGURE IV.7 : Rapports des intensités des raies $\frac{I_{K_{\beta}}}{I_{K_{\alpha}}}$ expérimentaux pour les différentes cibles

- la somme des sections efficaces de productions de rayons X partielles (voir équation IV.7)
- à partir de la section efficace de production de rayons X partielle d'une raie considérée et de l'intensité relative associée (voir équation IV.8)

TABLEAU IV.3 : Valeurs de sections efficaces de production totale de rayons X de la couche K, exprimées en barn [b], pour la cible de cuivre lors d'une des séries de mesures

E_{cible} [MeV]	$\sigma_{\text{XK}_\alpha}$ [b]	σ_{XK_β} [b]	$\sigma_{\text{XK}}^{\text{tot}}$ [b] [1]	$\sigma_{\text{XK}}^{\text{tot}}$ [b] [2]	$\sigma_{\text{XK}}^{\text{tot}}$ [b] [3]
$14,6 \pm 0,6$	389 ± 23	52 ± 4	442 ± 27	442 ± 26	434 ± 29
$32,9 \pm 0,5$	355 ± 10	48 ± 2	404 ± 12	404 ± 12	402 ± 15
$53,2 \pm 0,5$	315 ± 9	41 ± 1	357 ± 11	358 ± 11	344 ± 12

¹ à partir de la somme des sections efficaces de production de rayons X partielle

² à partir de la section efficace de production de rayons X partielle de la raie K_α

³ à partir de la section efficace de production de rayons X partielle de la raie K_β

Les trois calculs de la section efficace de production de rayons X totale sont en accord entre eux. Un écart de moins de 0,3 % est observé pour la méthode utilisant la raie K_α et au maximum 3,6 % pour celle utilisant la raie K_β . Les valeurs des intensités relatives utilisées sont donc suffisamment précises pour déterminer la section efficace de production de rayons X totale à partir des raies K_α et K_β . Les résultats présentés dans la suite du document, sont ceux de la somme des sections efficaces de production partielle de rayons X, mais cela montre que nous aurions pu déterminer la section efficace de production totale de rayons X à partir uniquement des pics K_α .

IV.2-2-a Cible de titane

La figure IV.8 présente l'ensemble des résultats obtenus lors des différentes séries de mesures pour la cible de titane (les ronds colorés). Les données de la littérature (voir chapitre II.2-3) sont représentées en gris sur la figure.

Nos différentes valeurs sont en accord avec la tendance des points à basse énergie, mais aussi en accord avec les valeurs obtenues par M. Hazim [12] à l'aide d'un détecteur HPGe.

Le point à 15 MeV (rond rouge) montre un bon accord avec les données expérimentales publiées.

Le point à 32 MeV de la série n°3 (rond rouge) présente une valeur plus faible que les autres résultats. Lors de cette série de mesures, nous avons utilisé une chambre d'ionisation pour la mesure de la charge et une dérive sur la mesure de la charge

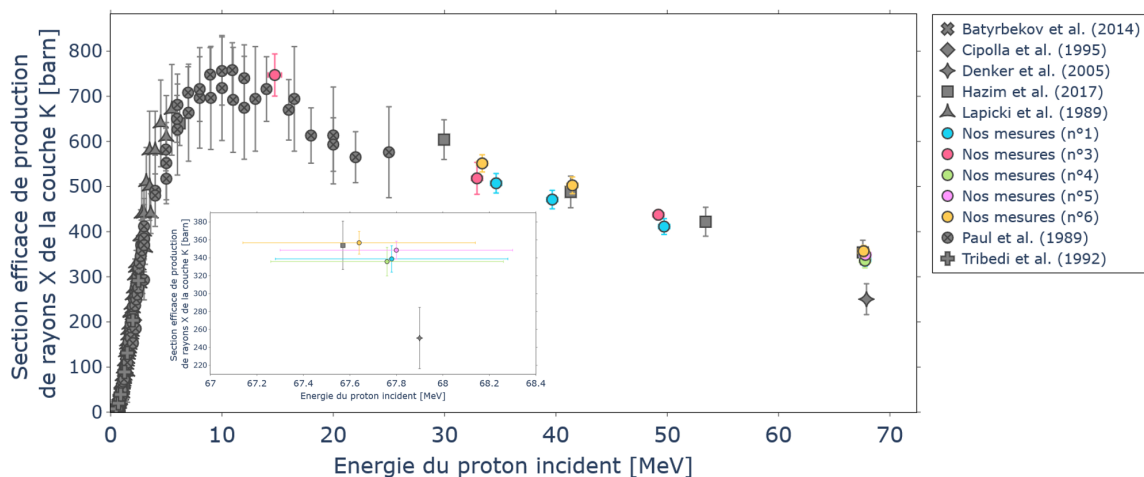


FIGURE IV.8 : Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de titane en fonction de l'énergie des protons incidents

entre le matin et la fin de journée a été identifiée. Un contrôle plus régulier de la charge a été mis en place lors des expériences suivantes. Ce problème n'a pas été détecté de nouveau. À 68 MeV, nos résultats sont 30 % au-dessus de la valeur publiée par A. Denker [111], mais en accord avec les points de M. Hazim [12].

IV.2-2-b Cible de chrome

Les résultats obtenus pour une cible de chrome sont présentés sur la figure IV.9. Les ronds colorés correspondent à une épaisseur de 11,5 μm et les carrés à 10 μm . La différence d'épaisseur de la cible de chrome de 1,5 μm , selon les deux modes de mesure présentés précédemment du fait de la présence d'un support plastique, entraîne un écart allant jusqu'à 9% pour une énergie de 15 MeV.

Les données publiées de section efficace de production de rayons X de la couche K du chrome sont assez peu nombreuses et inexistantes pour des énergies supérieures à 10 MeV. Nos valeurs semblent suivre la tendance annoncée par les points expérimentaux à basse énergie. Néanmoins, l'incertitude des points disponibles autour du maximum, vers 10 MeV, est de 80 % ce qui ne permet pas de s'assurer d'une cohérence complète de nos résultats.

Les différents résultats obtenus lors des multiples mesures sont en accord entre eux. À noter que les valeurs à 32 MeV (rond violet et carré vert) de la série n°3 présentent comme pour le titane une valeur légèrement plus faible que la tendance, lié à un biais expérimental.

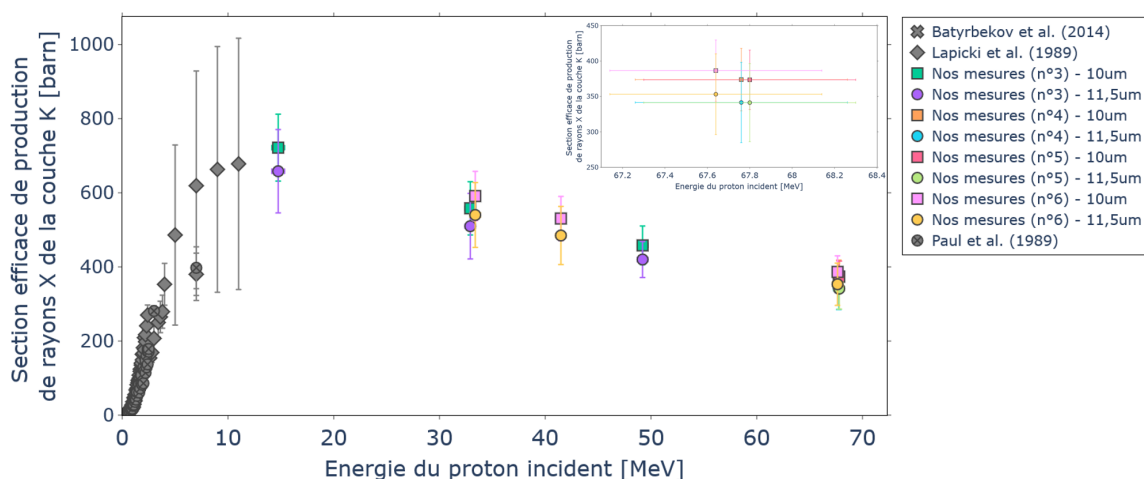


FIGURE IV.9 : Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de chrome en fonction de l'énergie des protons incidents

IV.2-2-c Cible de cuivre

La figure IV.10 présente les différents résultats pour la cible de cuivre. Nos résultats sont en accord avec les données réalisées par M. Hazim [12]. À l'exception toujours de la série n°3 avec le point à 32 MeV qui est plus faible, confirmant qu'un biais expérimental a conduit à sous-évaluer la section efficace de production totale de rayons X de la couche K.

Notre valeur à 15 MeV (point rouge) est cohérente avec les données disponibles dans cette région.

Plusieurs données sont disponibles dans la région de 30 à 45 MeV. Les ronds gris avec une croix correspondent aux valeurs publiées de K. Sera et al. [151] et compilées dans la base de données de Paul et al. [107]. Les triangles gris proviennent des résultats de W. D. Ramsay et al. [152] se trouvant dans la base de données de Lapicki et al. [106]. Nos résultats présentent un écart de moins de 10 % avec ces différents points expérimentaux.

À 68 MeV, nos données présentent un écart de près de 20 % au-dessus de la valeur publiée par A. Denker et al. [111].

IV.2-2-d Cible de molybdène

Comme pour le chrome, les données publiées pour la section efficace de production totale de rayons X du molybdène sont inexistantes dans la région de 12 à 68 MeV. Nos résultats pour le molybdène sont présentés sur la figure IV.11. L'allure de nos valeurs semble cohérente avec les données expérimentales à basse énergie, ce que confirme le point à 15 MeV (ronds violets, série n°3).

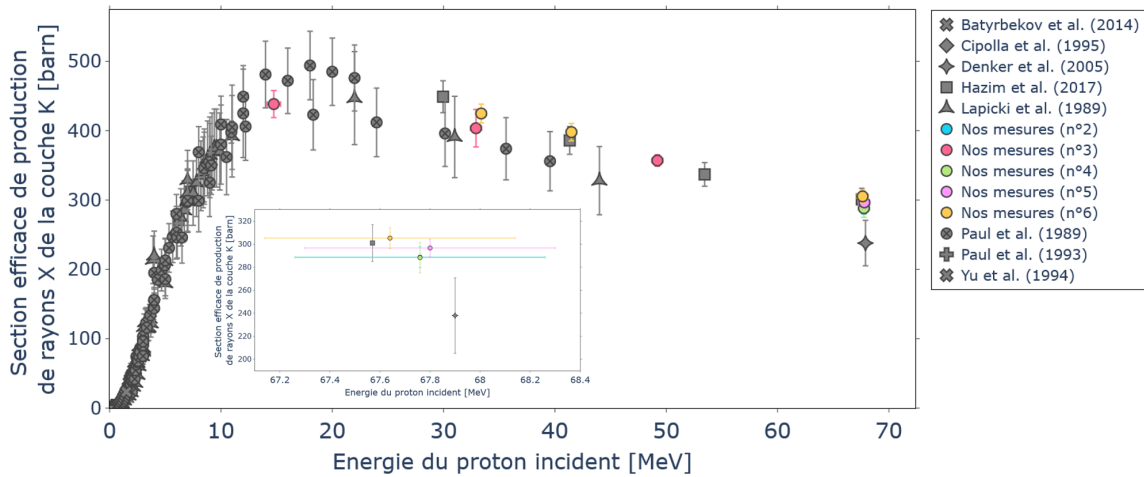


FIGURE IV.10 : Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de cuivre en fonction de l'énergie des protons incidents

À 68 MeV, en plus des acquisitions réalisées à l'aide du détecteur SDD, une valeur a été obtenue à l'aide d'un détecteur CdTe (carré bleu). L'écart entre la valeur obtenue, lors de la même expérience, avec le détecteur SDD et le CdTe est de 4 %. Les résultats de la série n°6 présentent une augmentation d'environ 2,5 % par rapport aux précédentes valeurs. Néanmoins cette augmentation est comprise dans les incertitudes associées à chacune des valeurs. L'écart avec les valeurs d'A. Denker [111] est de 10 % pour le point le plus proche et de 26 % pour le point le plus éloigné.

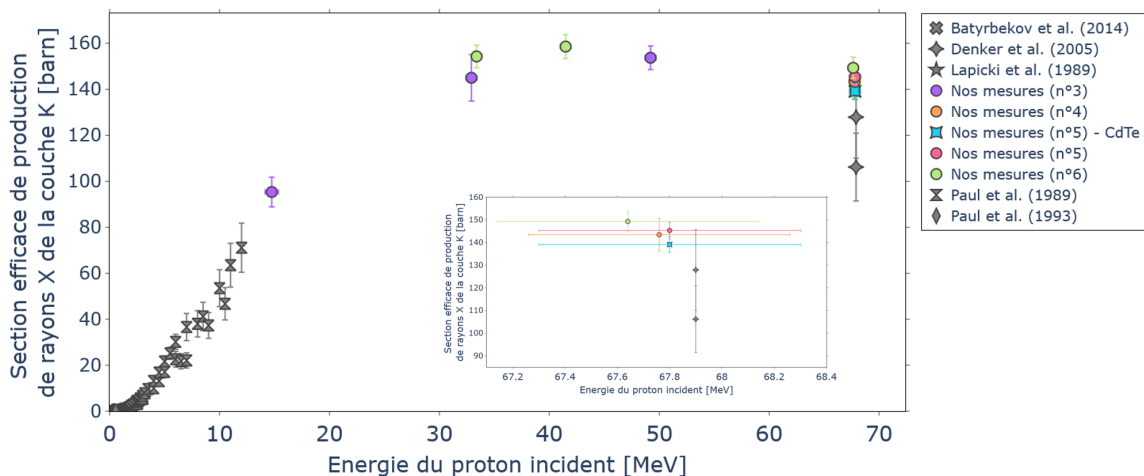


FIGURE IV.11 : Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible de molybdène en fonction de l'énergie des protons incidents

IV.2-2-e Cible d'argent

Enfin, les résultats obtenus pour l'argent sont présentés sur la figure IV.12. Nos différents points sont en accord avec les données expérimentales publiées, dont celles de M. Hazim [13]

À 68 MeV, l'écart entre la série n°5 (rond vert) et la série n°6 (rond jaune) est de 5 %. Pour ces deux séries, un point de mesure a également été obtenu à l'aide d'un détecteur CdTe. L'écart de la série n°5 entre les deux détecteurs est de 6,5 %, alors que l'écart n'est que de 1 % pour la série n°6. L'écart entre les deux valeurs du détecteur CdTe (série n°5 et 6) est de moins de 2 %. Cet écart est peut-être dû à un effet de bord plus important lors de cette série de mesure.

Notre valeur à 15 MeV (rond bleu, série n°3) est en parfait accord avec les données publiées.

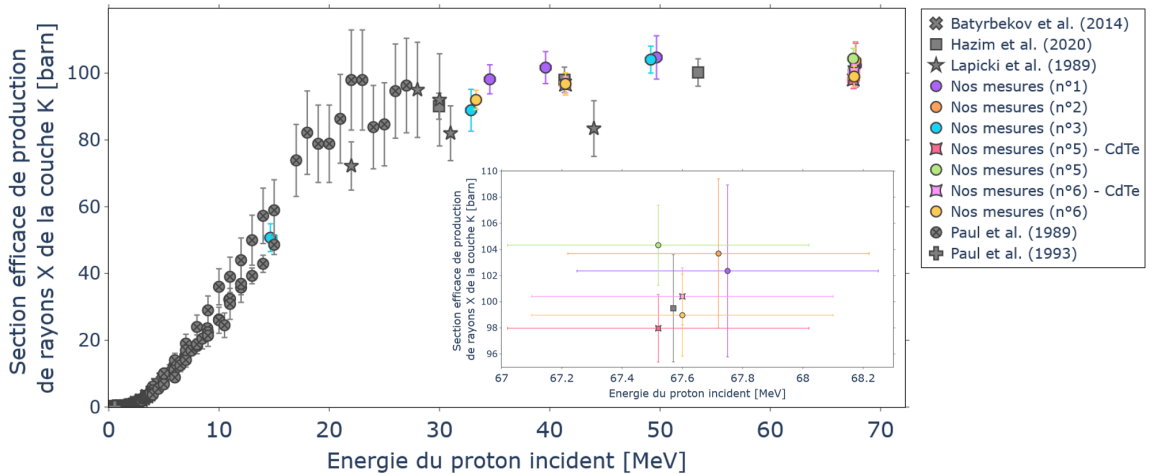


FIGURE IV.12 : Sections efficaces expérimentales de production totale de rayons X de la couche K pour une cible d'argent en fonction de l'énergie des protons incidents

IV.2-2-f Discussion

Nos différentes mesures ont permis de fournir un ensemble de données expérimentales de la section efficace de production de rayons X pour une large gamme de numéros atomiques ($Z=22$ à $Z=47$) et venir ainsi compléter le peu de données existantes à haute énergie. Les valeurs ont été obtenues à l'aide d'un détecteur SDD et d'un détecteur CdTe. Elles sont cohérentes avec les valeurs obtenues par M. Hazim et al. [12, 13] à l'aide du détecteur HPGe. Afin de poursuivre l'analyse de nos données expérimentales, une comparaison avec le modèle de section efficace d'ionisation RECPSSR est présentée dans la partie suivante.

IV.2-3 Section efficace d'ionisation de la couche K

La comparaison des données expérimentales avec le modèle théorique RECPSSR nécessite de convertir les valeurs de section efficace de production totale de rayons X en section efficace d'ionisation. Cette conversion est réalisée en utilisant la relation IV.9. Les rendements de fluorescence de la couche K utilisés sont ceux indiqués dans le chapitre II.2-1.

IV.2-3-a Cas du titane

Le modèle RECPSSR ne reproduit pas correctement les données expérimentales au-delà de quelques MeV comme le montre la figure IV.13. L'écart est le plus important autour du maximum de la section efficace d'ionisation, avec 14 % à 14 MeV. Cet écart se réduit au fur et à mesure que l'énergie des protons augmente. L'écart à 68 MeV n'est plus que de 7 %. Cela laisse penser que le modèle ne reproduit pas correctement la partie maximale de la section efficace d'ionisation.

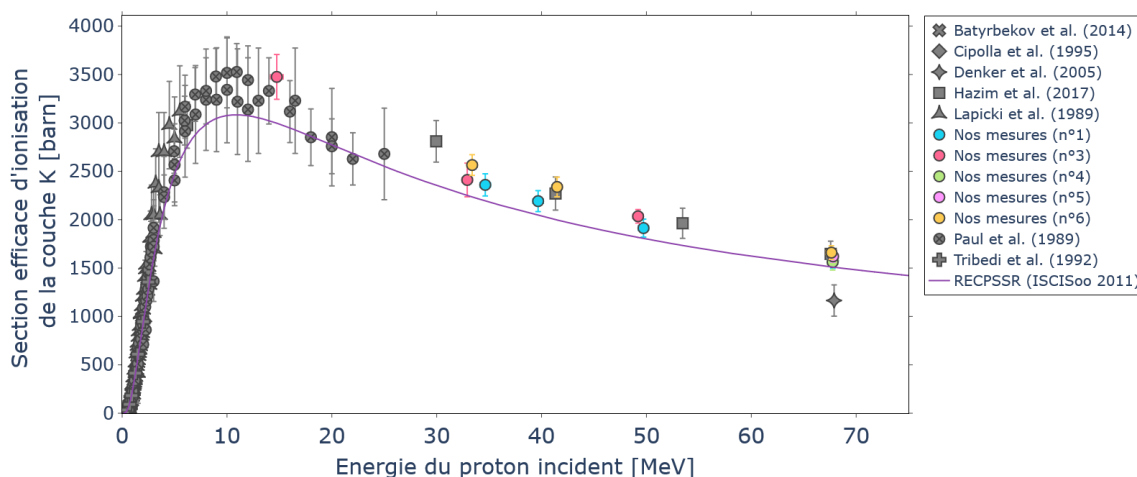


FIGURE IV.13 : Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de titane en fonction de l'énergie des protons incidents

IV.2-3-b Cas du chrome

La figure IV.14 présente les résultats expérimentaux pour les deux épaisseurs (la valeur donnée par le constructeur 10 μm et la valeur calculée 11,5 μm). Le modèle RECPSSR est en accord avec les données expérimentales à basse énergie ($E < 5$ MeV) et avec les données à 68 MeV. Comme pour le titane, le modèle sous-estime la section efficace d'ionisation pour des énergies autour de son maximum. Une détermination plus précise de l'épaisseur de la cible de chrome est nécessaire

afin de réduire les incertitudes et permettre une conclusion quant à la comparaison avec le modèle RECPSSR.

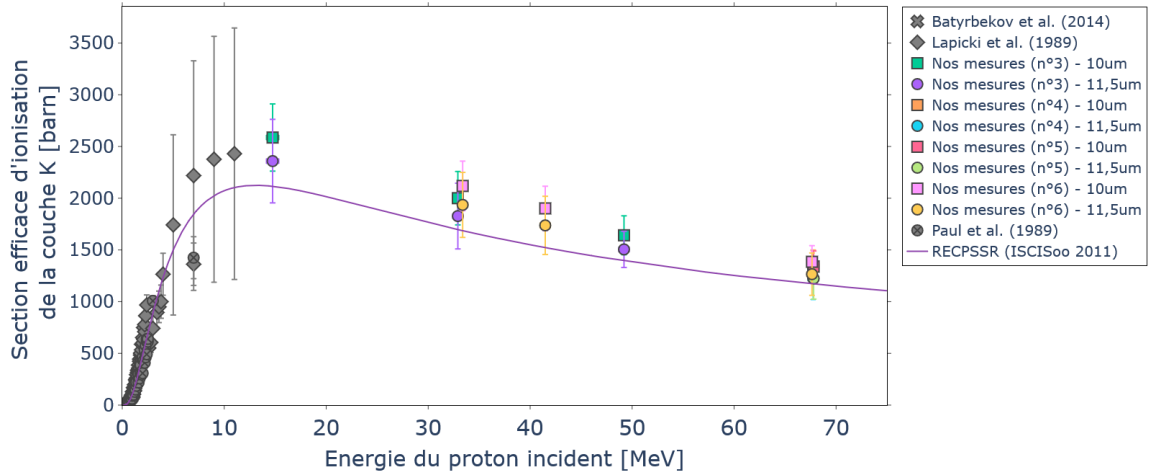


FIGURE IV.14 : Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de chrome en fonction de l'énergie des protons incidents

IV.2-3-c Cas du cuivre

Au regard de la figure IV.15, le modèle reproduit mieux les données expérimentales que pour les cibles de chrome et de titane. L'écart entre la courbe et la valeur à 14 MeV est de 6 %, alors que pour celui à 34 MeV il est de 8 %. L'écart à 68 MeV est au maximum de 4 %, mais l'écart est inclus dans l'incertitude.

Notre point à 14 MeV se trouve dans la région du maximum de la section efficace d'ionisation. Il semble intéressant d'envisager des mesures entre 20 et 30 MeV afin d'obtenir plus d'informations sur le maximum de la section efficace d'ionisation.

IV.2-3-d Cas du molybdène

Le maximum de la section efficace d'ionisation de la couche K du molybdène est autour de 40 MeV, comme le montre la figure IV.16. En prenant en compte le fait que pour l'ensemble des cibles, la valeur à 32 MeV de la série n°3 (rond violet) est légèrement sous-estimée, le modèle RECPSSR ne reproduit pas tout à fait les données expérimentales dans cette région. L'écart entre les mesures de la série n°6 et le modèle est de 5 %. Par contre le modèle reproduit correctement nos données à 68 MeV, contrairement à celles d'A. Denker et al. [111].

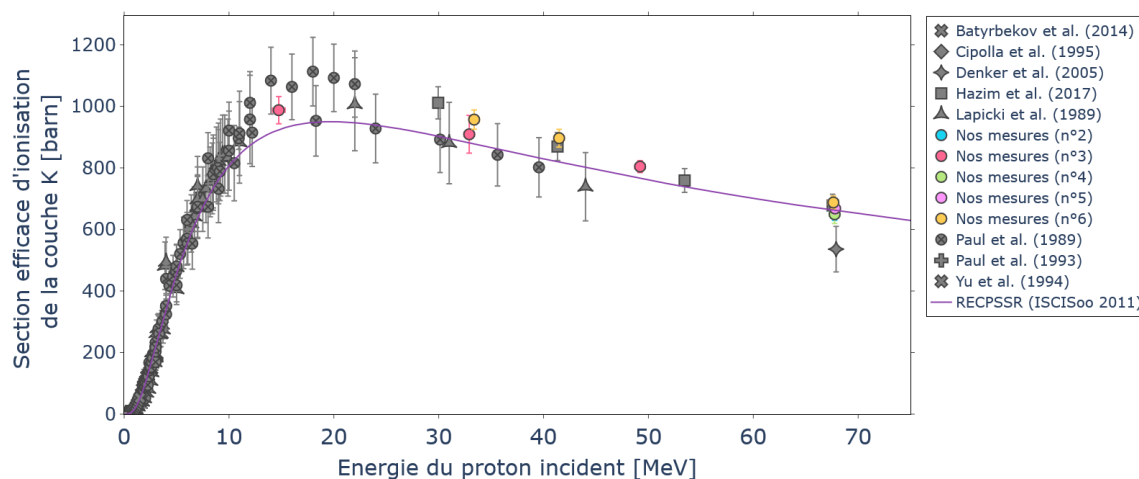


FIGURE IV.15 : Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de cuivre en fonction de l'énergie des protons incidents

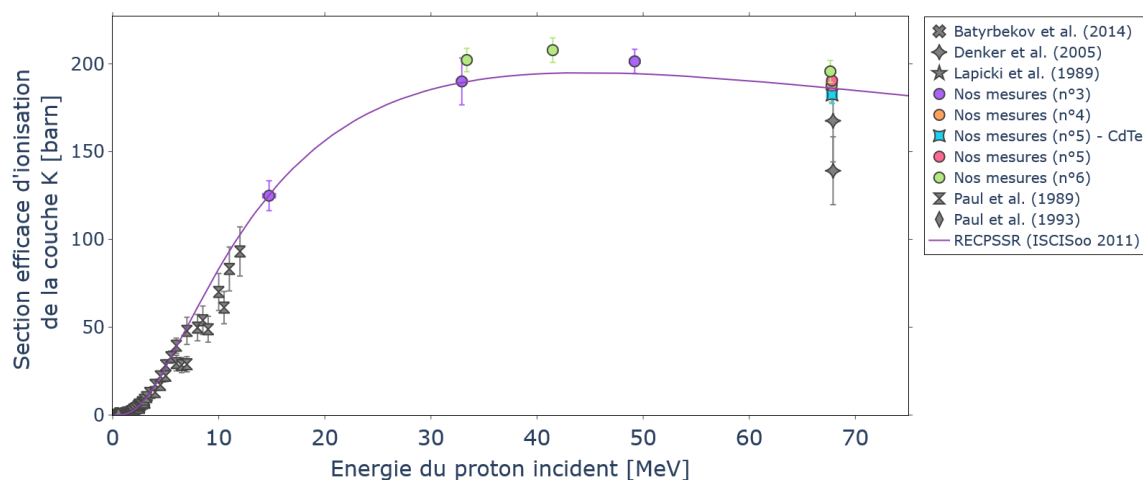


FIGURE IV.16 : Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible de molybdène en fonction de l'énergie des protons incidents

IV.2-3-e Cas de l'argent

La figure IV.17 montre un bon accord entre les données expérimentales et le modèle RECPSSR pour l'argent. Un écart de 5 % est visible entre les points à 50 MeV et le modèle. Cette région étant celle du maximum de la section efficace d'ionisation, il pourrait être judicieux de confirmer la valeur expérimentale à 50 MeV.

IV.2-3-f Discussion

Au regard de nos résultats expérimentaux, nous constatons que le modèle RECPSSR est compatible avec les données expérimentales pour les éléments avec un numéro atomique moyen (argent et molybdène), mais présente un écart pour les éléments

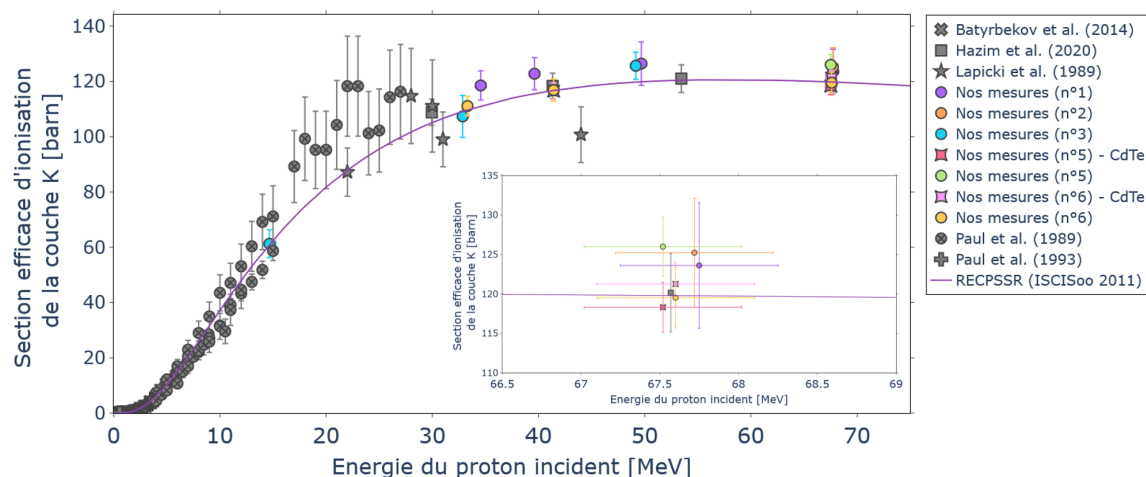


FIGURE IV.17 : Sections efficaces d'ionisation de la couche K pour une cible d'argent en fonction de l'énergie des protons incidents

plus légers (cuivre, chrome et titane). Cette différence de validité peut venir du fait que pour les éléments lourds, nos mesures expérimentales sont situées dans la pente ascendante (avant le maximum) de la section efficace d'ionisation. À l'inverse pour les éléments légers, nos données se trouvent dans la partie descendante (après le maximum) de la section efficace d'ionisation. Si le modèle RECPSSR ne reproduit pas correctement le maximum de la section efficace d'ionisation, cela va avoir un impact plus important sur les éléments légers que sur les éléments lourds comme nous venons de le voir.

La possibilité est offerte par l'utilisation de la section efficace d'ionisation universelle de regrouper un ensemble d'éléments sur une même représentation. La partie suivante va s'intéresser à l'amélioration de la détermination de la section efficace d'ionisation dans l'objectif d'une utilisation lors d'analyses d'objets du patrimoine.

IV.2-4 Section efficace d'ionisation universelle

Le chapitre II a montré qu'une possibilité de regroupement des données de sections efficaces d'ionisation était l'utilisation de la section efficace d'ionisation universelle. Cette représentation permet également d'estimer la valeur de la section efficace d'ionisation d'un élément à partir des données existantes des autres éléments.

En utilisant la même méthodologie que celle présentée par Kahoul [153, 154, 113], un nouvel ajustement a été réalisé sur l'ensemble de la gamme en énergie réduite disponible (les données bibliographiques et nos données). Cet ajustement polynomial du 4e degré est présenté sur la figure IV.18.

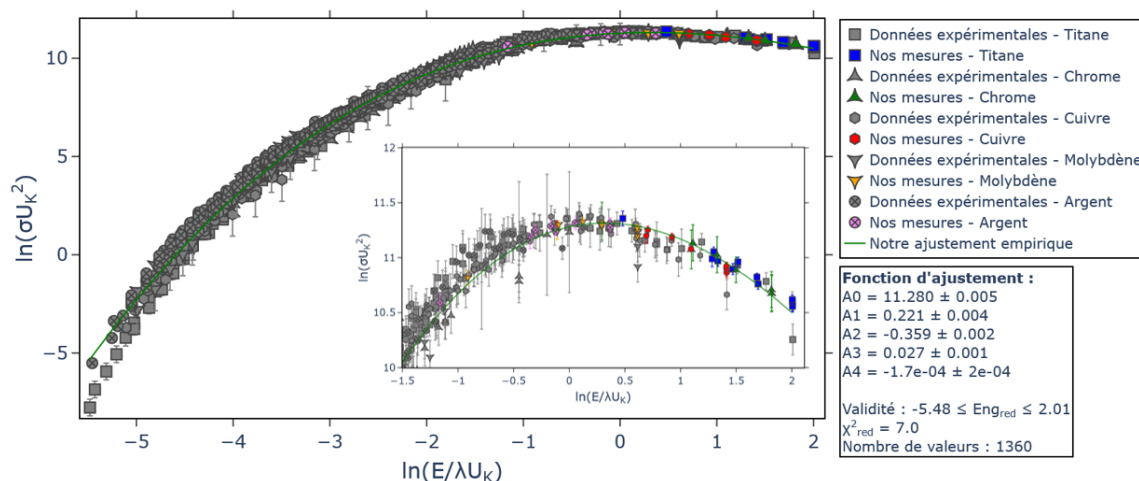


FIGURE IV.18 : Logarithme de la section efficace d'ionisation universelle en fonction du logarithme de l'énergie réduite

À l'aide d'une fonction de minimisation du χ^2 , un ajustement des données expérimentales (1360 valeurs) a été réalisé sur une gamme en logarithme de l'énergie réduite allant de -5,48 à 2,01. L'ajustement de la fonction polynomiale en fonction de l'ensemble des données expérimentales collectées n'est pas satisfaisant, en témoigne la valeur du $\chi_{red}^2 = 7,0$.

Afin d'améliorer l'ajustement des données expérimentales à l'aide d'une fonction polynomiale, ces valeurs ont été réparties en deux groupes : les données du titane, chrome et cuivre d'un côté et les données du molybdène et de l'argent de l'autre. Les ajustements présentés sur les figures IV.19 et IV.20 sont en accord avec les données expérimentales.

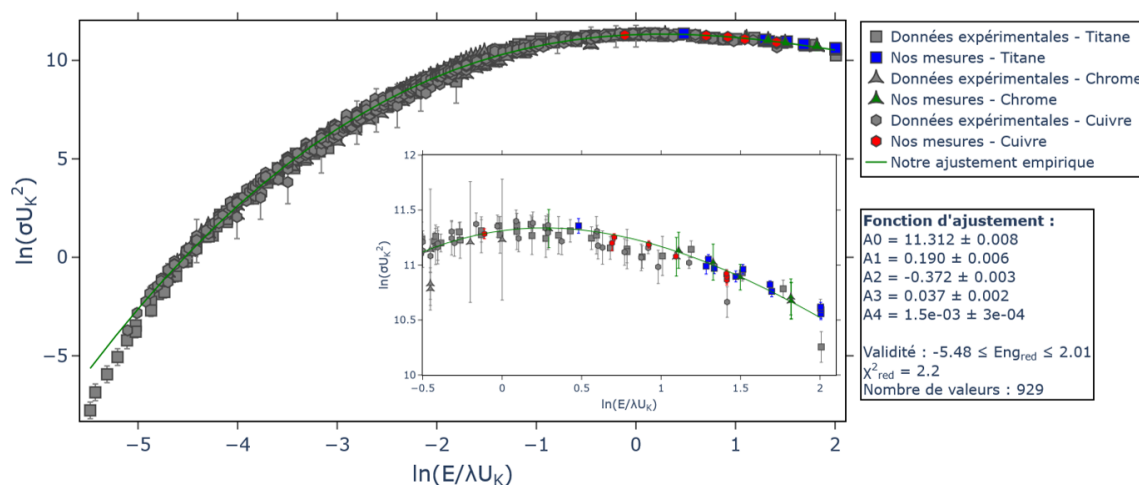


FIGURE IV.19 : Représentation de la section efficace d'ionisation universelle pour les données expérimentales du titane, du chrome et du cuivre

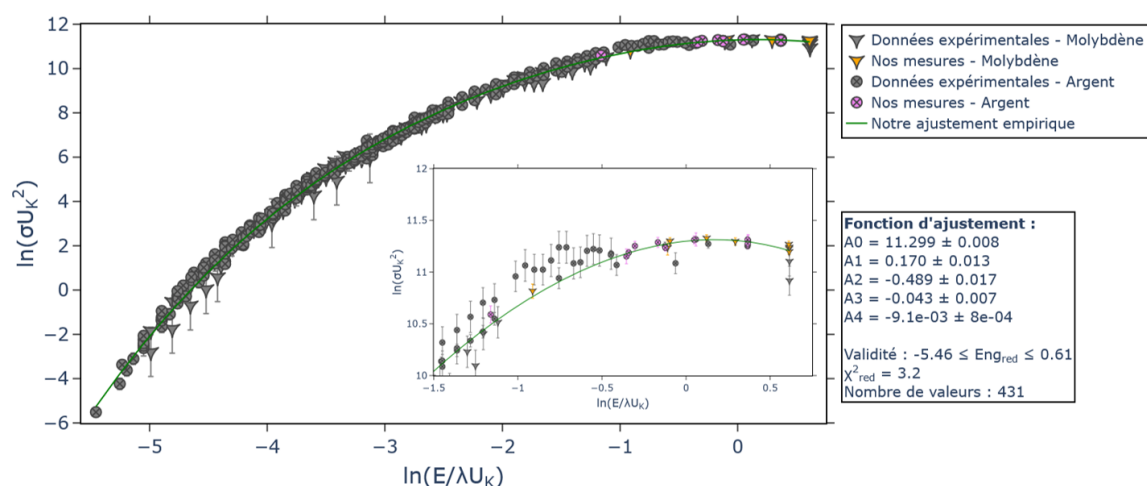


FIGURE IV.20 : Représentation de la section efficace d’ionisation universelle pour les données expérimentales du molybdène et de l’argent

IV.2-4-a Comparaison des données expérimentales avec l’ajustement empirique

L’ajustement empirique a été rajouté sur les courbes de sections efficaces d’ionisation présentées précédemment. Cet ajustement est représenté par une courbe en pointillée verte sur les figures IV.21a, IV.21b, IV.21c, IV.22a et IV.22b.

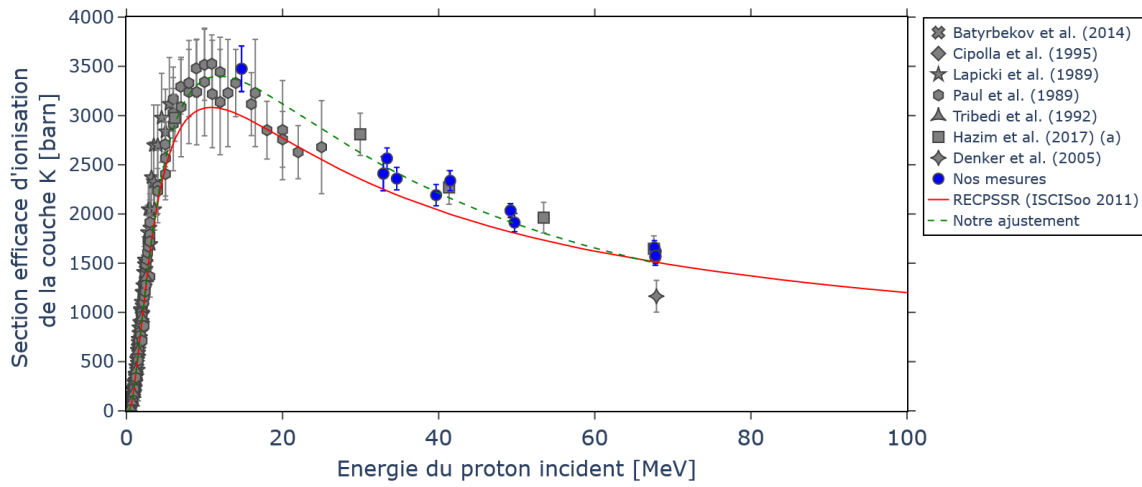
Pour le titane et le chrome, l’ajustement empirique reproduit correctement les données expérimentales et permet de corriger la sous-estimation de la section efficace d’ionisation par le modèle RECPSSR. De nouveaux paramètres pour l’ajustement empirique sont donc disponibles pour le titane et le chrome à des énergies de protons allant jusqu’à 68 MeV.

Pour le cuivre, l’ajustement empirique reproduit moins bien les données expérimentales à haute énergie. Il est nécessaire de compléter les données expérimentales, notamment autour du maximum de la section efficace d’ionisation ainsi qu’à plus haute énergie afin de mieux contraindre le modèle empirique.

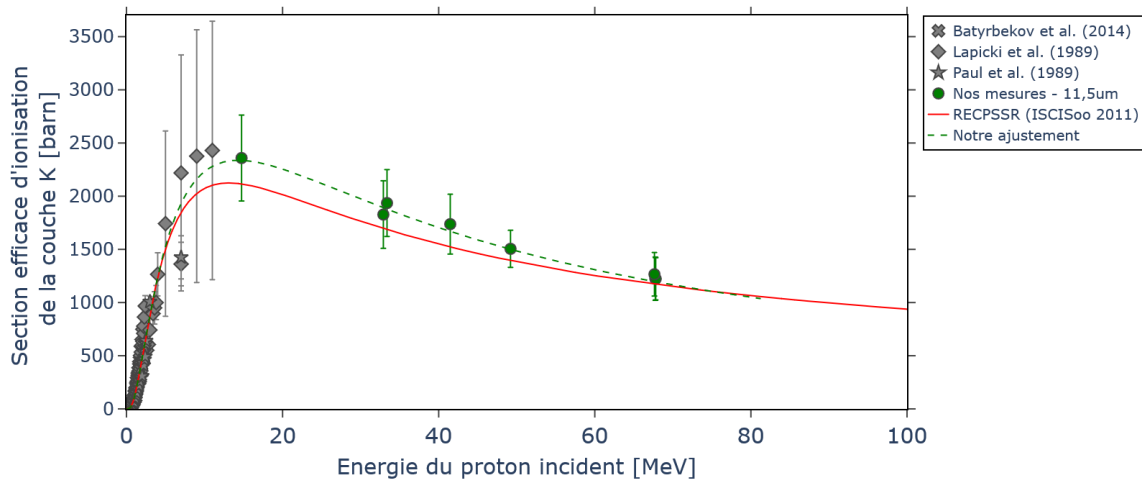
Pour les éléments plus lourds (molybdène et argent), l’ajustement est pénalisé par le manque de données expérimentales entre 10 MeV et 30 MeV ainsi qu’à plus haute énergie (au-delà de 100 MeV).

IV.3 Conclusion du chapitre

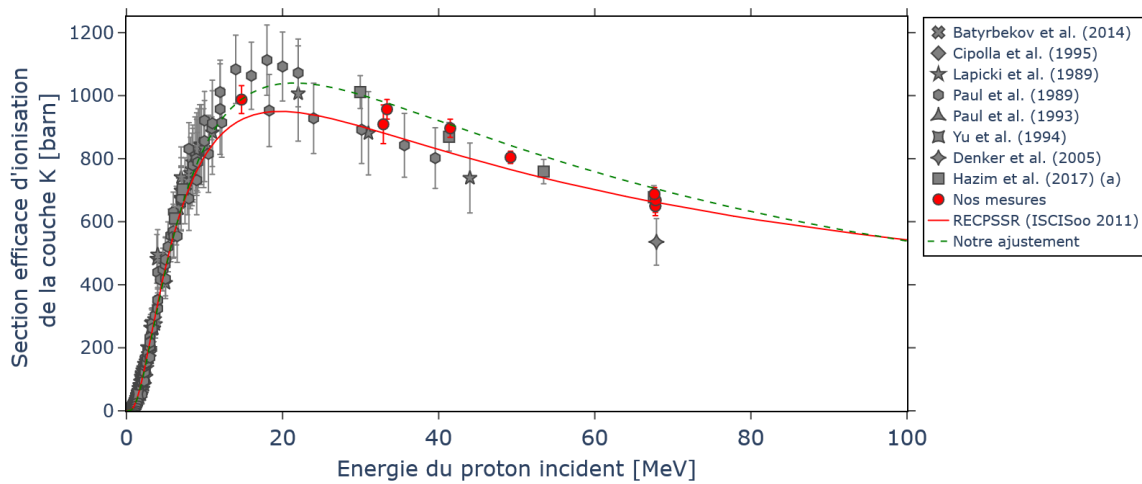
Le manque de données expérimentales préexistantes ne permettait pas de valider le modèle RECPSSR de la section efficace d’ionisation dans la gamme d’énergie de 10 à 68 MeV. Partant de ce constat, plusieurs séries de mesures ont été réalisées avec



(A) Données expérimentales du titane

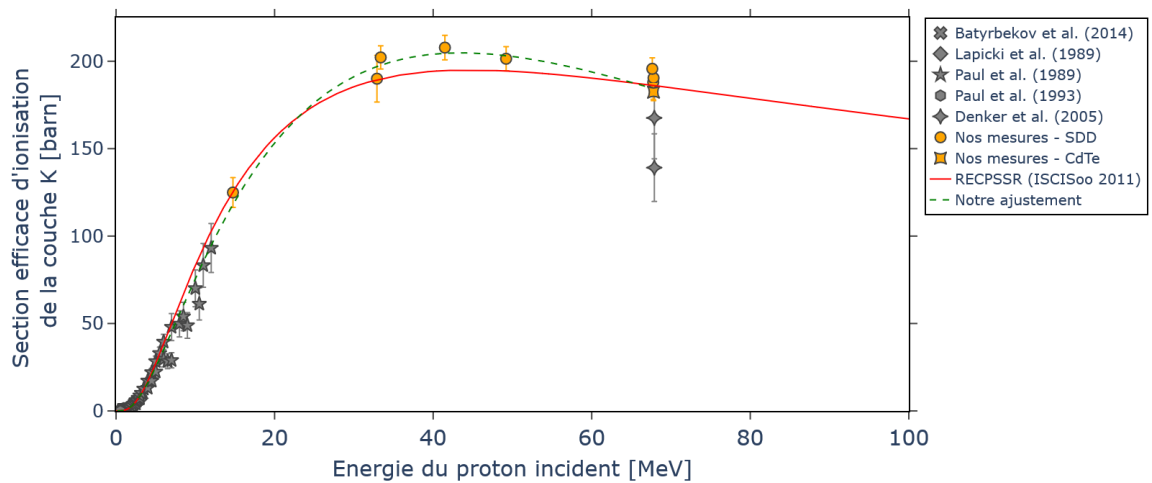


(B) Données expérimentales du chrome

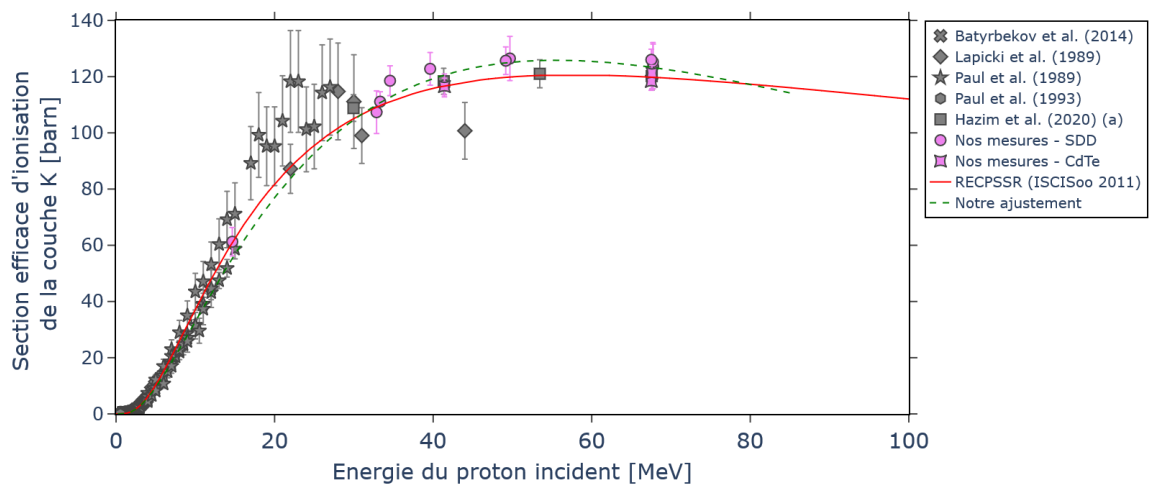


(C) Données expérimentales du cuivre

FIGURE IV.21 : Comparaison des données expérimentales du titane, du chrome et du cuivre avec l'ajustement empirique



(A) Données expérimentales du molybdène



(B) Données expérimentales de l'argent

FIGURE IV.22 : Comparaison des données expérimentales du molybdène et de l'argent avec l'ajustement empirique

des cibles de titane, chrome, cuivre, molybdène et argent, en utilisant des faisceaux de protons d'ARRONAX allant de 14 à 68 MeV. Dans le cas de l'argent et du molybdène, le modèle RECPSSR reproduit correctement les données expérimentales. Cependant, il apparaît un désaccord entre le modèle et les points expérimentaux pour le titane, le chrome et le cuivre dans la région des hautes énergies. La quantification à l'aide de la méthode PIXE, par exemple pour l'analyse d'objets du patrimoine, nécessite de connaître la section efficace d'ionisation des différents éléments étudiés. L'utilisation du modèle RECPSSR ne semble donc pas adaptée pour les éléments plus légers (titane, chrome et cuivre), un ajustement à l'aide d'une fonction polynomiale du 4e degré a été effectué. Lors des analyses, il sera possible d'utiliser le modèle RECPSSR pour les éléments les plus lourds et la fonction polynomiale pour les plus légers.

Dans le chapitre suivant, des applications de la méthode PIXE sur des objets du patrimoine vont être présentées.

Chapitre V

Applications de la méthode PIXE à haute énergie pour l'étude d'objets du patrimoine

Les chapitres précédents ont permis de définir les paramètres expérimentaux (les différents détecteurs de rayons X et de mesure de la charge, le traitement des spectres de rayons X) (voir le chapitre 3), mais aussi de mesurer les sections efficaces d'ionisation (voir chapitre 4) permettant l'application de la méthode PIXE à haute énergie. Dans ce dernier chapitre, plusieurs exemples d'analyses vont être détaillés : échantillons de référence, des matrices de sceaux et des pièces d'argent.

La première application présentée concerne des échantillons métalliques de référence, l'un est composé uniquement d'argent et de cuivre, l'autre présente une matrice complexe avec différents éléments tels que le cuivre, l'argent, le plomb ou encore le zinc. L'objectif est de déterminer la composition et la quantification des éléments présents dans les deux matrices. Cela permettra de valider l'utilisation de la méthode PIXE à haute énergie pour les objets du patrimoine qui vont suivre.

En collaboration avec le laboratoire Arc'Antique, rattaché au Grand Patrimoine de Loire-Atlantique, laboratoire de recherche et de restauration-conservation, spécialisé dans le patrimoine archéologique terrestre et sous-marin, nous avons eu la chance de pouvoir étudier des objets historiques des collections du Musée Dobrée à Nantes. Le laboratoire Arc'Antique utilise la méthode XRF (X-Ray Fluorescence) qui est basée sur la détection des rayons X de fluorescence émis lorsqu'un échantillon est bombardé par un faisceau de rayons X pour étudier la composition des objets métalliques. Pour cela, le laboratoire dispose d'un pXRF (portable XRF) permettant de venir directement analyser l'objet où il se trouve. L'utilisation de la méthode XRF est répandue pour l'analyse des objets du patrimoine[155, 156, 157, 158, 159]. La source de rayons X du p-XRF étant de basse énergie, avec une tension de 40 kV,

son utilisation va être sensible aux effets de surface de l'objet analysé, mais aussi à la présence d'une couche de patine[160, 161]. L'utilisation combinée de la méthode XRF et PIXE permet d'effectuer une analyse en surface, mais aussi au-delà, où la composition doit être la plus proche de celle d'origine[162]. C'est dans ce cadre, que l'équipe du laboratoire Arc'Antique nous a sollicité, le groupe PRISMA du laboratoire SUBATECH et le GIP ARRONAX, pour effectuer des analyses en profondeur de matrices de sceaux et de pièces d'argent. L'analyse à l'aide de PIXE à haute énergie permet d'une part d'éloigner le détecteur de la cible afin de définir un angle de détection précis et donc de diminuer l'impact de l'état de la surface d'analyse, et d'autre part d'effectuer une quantification en volume.

La première étude d'objets du patrimoine concerne la sigillographie, et plus spécifiquement les matrices de sceaux. Comme l'indique M. Castelle et al. [155], la documentation sur les matrices de sceaux est particulièrement faible, alors même que l'utilisation des matrices de sceaux, du riche fermier à la royauté, était importante. La matrice de sceaux accompagnait son détenteur, le sigillant, tout au long de sa vie et devait être visible de tous[155]. Pour combler cette lacune, un projet a vu le jour en 2015, le projet ADeMat (Analyses et description des matrices de sceaux)[163, 164]. Un des objectifs est de pouvoir classifier les différentes matrices de sceaux, qui étaient composées à partir d'une base de cuivre. M. Castelle et al. ont proposé de classifier les matrices en fonction de la fraction massique (%m), c'est-à-dire la teneur, en étain a_{Sn} , en zinc a_{Zn} et en plomb a_{Pb} . La figure V.1 extraite de leur étude [155], présente leurs résultats selon une représentation permettant de visualiser les différentes catégories suivantes :

- Cuivre non allié : $a_{Sn} < 3\%m$ et $a_{Zn} < 2\%m$
- Bronze : $a_{Sn} \leq 3a_{Zn}\%m$
- Laiton rouge, riche en étain : $a_{Sn} \geq 3a_{Zn}\%m$ et $2a_{Sn} \geq 3a_{Zn}\%m$
- Laiton rouge, riche en zinc : $a_{Zn} \geq 3a_{Sn}\%m$ et $2a_{Zn} \geq 3a_{Sn}\%m$
- Laiton : $a_{Zn} \leq 3a_{Sn}\%m$
- Non plombé : $a_{Pb} < 3\%m$
- Légèrement plombé : $3 \leq a_{Pb} \leq 6\%m$
- Plombé : $a_{Pb} > 6\%m$

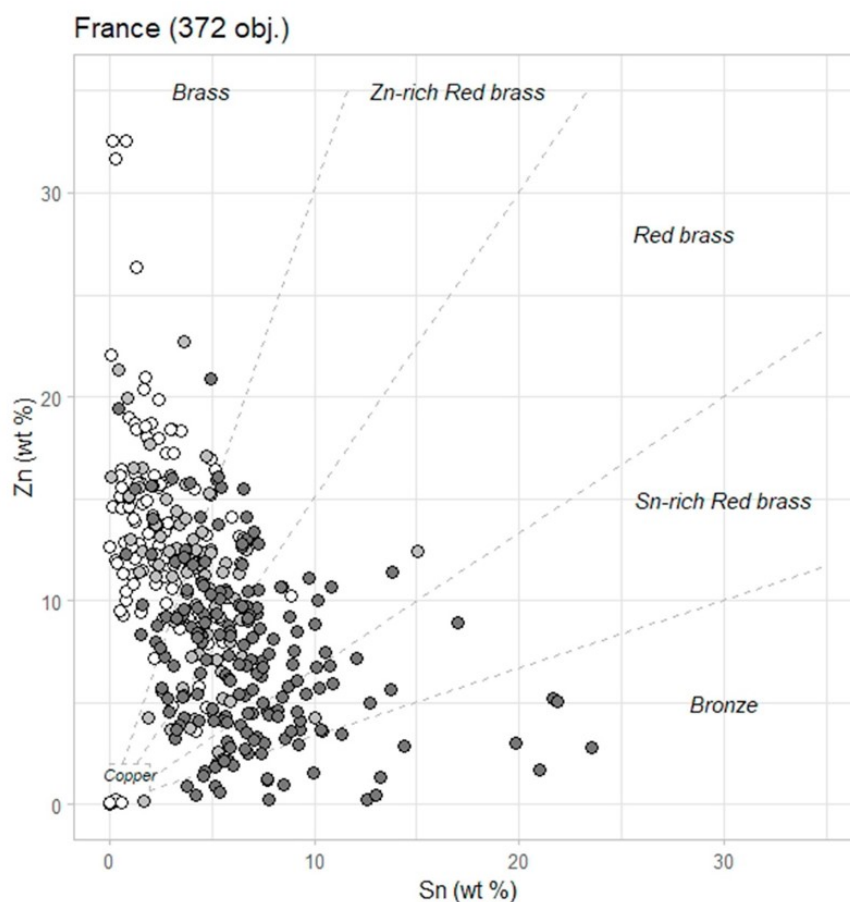


FIGURE V.1 : Représentation graphique des résultats d'analyses des matrices de sceaux en fonction de la teneur en Sn et Zn (wt%), mais aussi de la teneur en Pb (niveau de gris). Les différentes catégories d'alliages sont délimitées par les traits pointillés. (extrait de [155])

Nos analyses des matrices de sceaux se déroulent en parallèle du projet ADeMat, et visent à compléter les bases de données des matrices conservées au Musée Dobrée pour être ensuite incluses dans la base de données numériques des sceaux conservés en France - Sigilla. [165]. Lors de cette première analyse, nous avons retenu 5 matrices de sceaux présentées sur la figure V.2. Certaines informations sont connues pour certaines de ces matrices de sceaux :

- N5711 : datée entre le XI et le XIIIe siècle.
- N5869 : datée du XVIe siècle et associée à la Châtellenie de Camort/Camors.
- N5700 : datée du XVIIe siècle et associée à Jules Mazarin, plus connu sous le nom de Cardinal Mazarin.

L'objectif de notre étude est de fournir la composition des différentes matrices et leurs quantifications. Ces résultats permettront ensuite de les classer, et peut-être de déceler la présence ou non d'un faux.



FIGURE V.2 : Photographies des matrices de sceaux analysées. © L. Preud'homme/ Laboratoire Arc'Antique – Grand-Patrimoine-de-Loire-Atlantique (coll. Musée Dobrée, Nantes)

La seconde analyse concerne le champ numismatique avec l'étude de pièces de monnaie "sonnantes et trébuchantes". Cette étude a porté sur deux testons ¹, l'une de 1561 à l'effigie d'Henri II, une autre datée en 1575 à l'effigie d'Henri III et enfin un quart d'écu à l'effigie d'Henri IV en 1599 (présentées sur la figure V.3).

L'objet de l'analyse est la provenance de l'argent qui compose ces pièces, fabriquées à la Monnaie de Nantes dans la deuxième moitié du XVIe siècle. En effet, en 1545 est découverte une mine d'argent de Potosí, au cœur de la Bolivie actuelle dans la Cordillère des Andes [167, 168]. Avec leurs sueurs et en payant de leurs vies, les Amérindiens sous la contrainte vont extraire, à l'aide de mercure, près de 60 000 tonnes d'argent pur sur les 2 siècles d'exploitation de la mine [167, 166]. Des études ont été menées en 1971[162] et en 1990[168] sur des pièces de monnaie produites par les ateliers du littoral atlantique et analysées par activation neutronique pour rechercher des éléments traces. Ils ont montré que l'argent européen et mexicain contenait de l'or en élément trace, avec une teneur toujours supérieure à 0,015 % [168], alors que l'argent potosien ne contenait presque pas d'or (teneur toujours inférieure à 0,011 % [168]), mais de l'indium en élément trace avec une teneur à 10,21 ppm à Nantes en 1599[168]. La détermination des éléments traces dans les pièces

¹"Monnaie d'argent lourde (9,45g) représentant l'effigie du roi." [166]



FIGURE V.3 : Photographies des testons analysés. © H. Neveu-Derotrie – Grand-Patrimoine-de-Loire-Atlantique (coll. G. Salaün, Nantes)

doit donc permettre l'identification de la provenance de l'argent utilisé dans l'atelier nantais.

De 1551 à 1574, l'argent converti en pièces à la Monnaie de Nantes provenait essentiellement de mines européennes avec une proportion croissante d'argent mexicain [166]. Alors qu'à partir de 1575, le cours du teston a entraîné une différence de 9 % du prix du gramme d'argent entre un teston français et un réal espagnol [166]. Cela a impliqué une transformation significative et croissante des réaux espagnols, contenant de l'argent de Potosí, en testons français.

Lors de notre analyse, des éléments traces d'indium et d'or seront recherchés dans les différentes pièces étudiées.

V.1 Méthode d'analyses

V.1-1 Préparation des échantillons et montages expérimentaux

La première étape de nos analyses consiste à préparer les différents objets en amont de l'irradiation, ainsi que la préparation du dispositif expérimental. La figure V.4 montre la préparation des objets du patrimoine en vue de leur installation sur le porte-échantillons pour l'analyse.

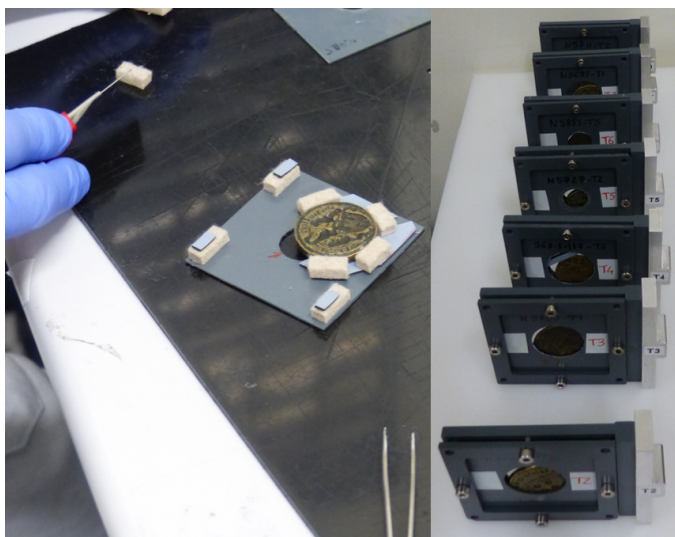


FIGURE V.4 : Préparations des objets du patrimoine avant irradiation.

V.1-1-a Dispositifs expérimentaux

Une fois la préparation des objets du patrimoine réalisée, ils sont placés sur le porte-échantillon dans la casemate AX pour l'irradiation. La figure V.5 montre le dispositif expérimental à gauche pour les matrices de sceaux et à droite pour les pièces d'argent.

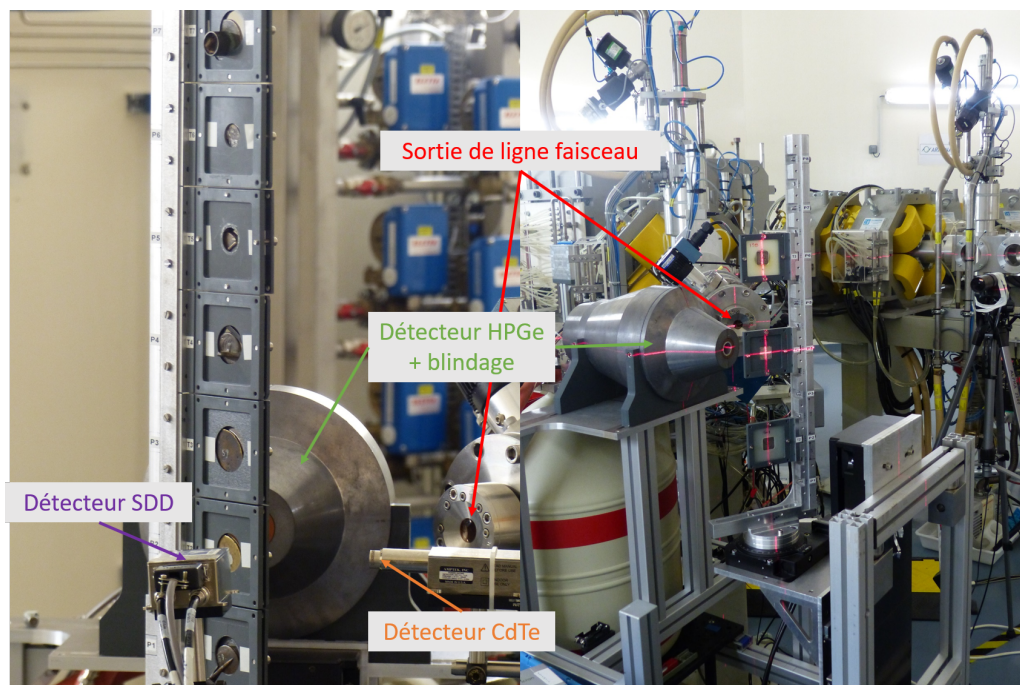


FIGURE V.5 : Présentation des montages expérimentaux, à gauche les matrices de sceaux et à droite les pièces d'argent.

Les échantillons de référence

L'alliage d'Ag/Cu (MHB-132X-AGB93B), d'une épaisseur de 1 cm, a été analysé à l'aide du détecteur SDD. Le laiton rouge plombé (MHB-33X-RB2B), d'une épaisseur d'environ 5 mm, a été analysé à l'aide des détecteurs SDD et CdTe. Pour les deux échantillons de référence, un faisceau de protons de 68 MeV a été utilisé. Les échantillons avaient un angle $\phi = 45^\circ/315^\circ$ par rapport à l'axe du faisceau et les détecteurs étaient positionnés en regard de la face d'entrée des échantillons.

Les matrices de sceaux

Les matrices de sceaux, d'une épaisseur de 2-3 mm, ont été positionnées perpendiculairement ($\phi = 0^\circ$) à l'axe du faisceau de protons de 68 MeV. Les détecteurs HPGe et CdTe étaient orientés en direction de la face d'entrée de l'échantillon, avec un angle $\theta = 45^\circ/315^\circ$ par rapport à la normale à la cible (voir figure V.5). Les deux détecteurs vont pouvoir détecter des rayons X sur la même gamme en énergie, néanmoins, le détecteur HPGe possède un blindage permettant d'augmenter le signal/bruit. Le détecteur SDD, dédié à la détection des rayons X jusqu'à 30 keV, est placé face à la sortie de l'échantillon avec un angle $\theta = 45^\circ$.

Les pièces d'argent

L'analyse des pièces d'argent, d'une épaisseur d'environ 2mm, étant dédiée à la recherche d'éléments traces, le dispositif doit être optimisé [6]. La détection des rayons X est effectuée par le détecteur HPGe et son blindage, positionnés dans l'axe des pièces (orienté avec un angle $\phi = 45^\circ$) en regard de la face d'entrée. La figure V.6 présente les spectres de rayons X normalisés par le pic K_α de l'argent, de la pièce de 1599 irradiée par un faisceau de protons de 68 MeV (en bleu) et un faisceau de particules alpha (en rouge). Les pièces ont été analysées à l'aide d'un faisceau de particules alpha de 68 MeV ce qui permet d'améliorer le rapport signal/bruit, $(S/B)_{K_\alpha}^\alpha = 124$, par rapport aux protons de 68 MeV, $(S/B)_{K_\alpha}^p = 55$. Cette augmentation du rapport signal/bruit avec des particules alpha de 68 MeV s'explique par une diminution du nombre de réactions nucléaires ainsi qu'une augmentation de la section efficace d'ionisation ($\overline{\sigma}_{K_\alpha}^\alpha = 153$ barn, $\sigma_{K_\alpha}^p = 101$ barn).

V.1-2 Quantification de la composition des objets

Lors des différentes analyses, la première étape est l'identification des pics caractéristiques présents dans le spectre. Une présentation des différents pics identifiés sera réalisée pour chacune des études.

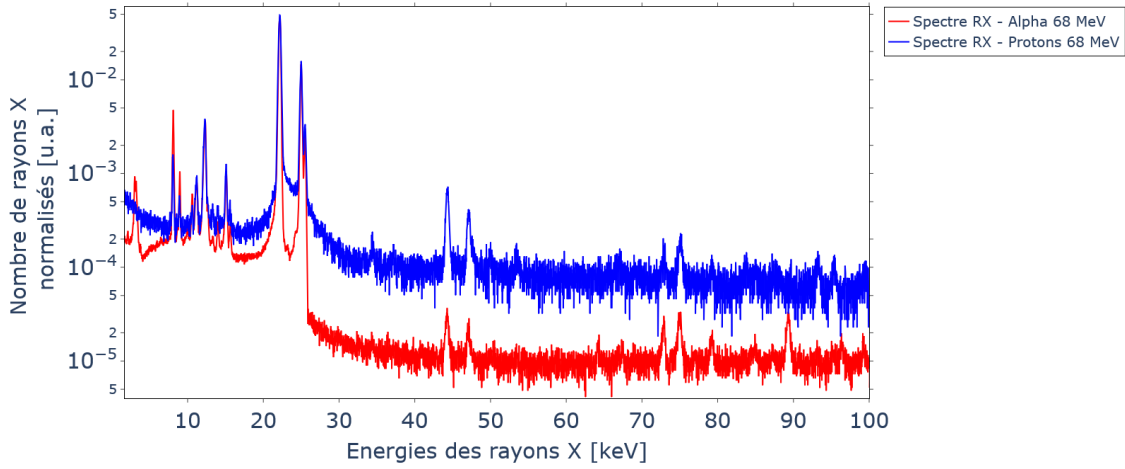


FIGURE V.6 : Spectres rayons X d'une pièce d'argent de 1599 avec un faisceau de protons 68 MeV (en bleu) et un faisceau d'alpha 68 MeV (en rouge), mesurés à l'aide d'un détecteur HPGe

Pour les étalons d'argent-cuivre et de laiton rouge plombé, ainsi que pour les matrices de sceaux, l'objectif est la quantification des éléments composant les objets. La quantification des éléments n'est possible qu'au-dessus d'une certaine limite de détection : nous considérerons un élément quantifiable quand le nombre de rayons X détectés est $N_X > 3\sqrt{N_{bdf}}$, avec N_{bdf} le nombre de rayons X du bruit de fond. Une fois que tous les éléments à quantifier ont été identifiés, la méthode de quantification absolue (voir chapitre I.4-1) a été utilisée. Pour l'application de la quantification absolue, l'autoatténuation des rayons X d'un élément Z est calculée, non pas sur la totalité de l'épaisseur de la cible, mais jusqu'à une profondeur L . Cette profondeur L est définie comme étant la distance à laquelle 99 % des rayons X émis sont absorbés dans l'échantillon, avec la relation suivante :

$$\exp\left(-\mu_z \cdot \frac{L}{\cos\theta}\right) = 0.01 \Leftrightarrow L = -\frac{\ln(0.01) \cdot \cos\theta}{\mu_z}. \quad (\text{V.1})$$

Pour les différents éléments, la perte d'énergie des particules du faisceau incident est simulée à l'aide du logiciel SRIM dans une matrice ayant une composition proche de celle que l'on cherche à déterminer. La perte d'énergie sur la profondeur d'analyse L est négligeable pour les éléments légers et intermédiaires, ce qui nous permet d'utiliser une section efficace moyenne de production de rayons X entre l'entrée de la cible et la profondeur L . Dans le cas du plomb, la perte d'énergie n'est pas négligeable sur sa profondeur d'analyse L , ou l'épaisseur de l'échantillon d_c si $L > d_c$. Dans ce cas, la section efficace de production de rayons X moyenne est estimée à

l'aide de la relation suivante :

$$\overline{\sigma_i^{Pb}} = \frac{\int_0^L \sigma_i \exp(-\mu_c x) dx}{\int_0^L \exp(-\mu_c x) dx}. \quad (V.2)$$

A. Denker et al. [35] ont comparé la profondeur d'analyse (traits pleins) du plomb dans une matrice de cuivre avec un faisceau de protons de 3 MeV et de 66 MeV (voir figure V.7). C'est là tout l'intérêt de la méthode PIXE à haute énergie : pouvoir

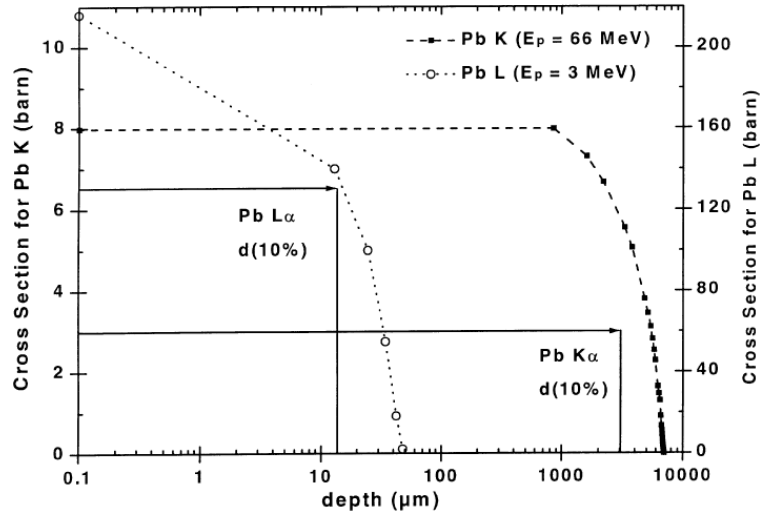


FIGURE V.7 : Sections efficaces de production de rayons X de la couche L du Pb par un faisceau de protons de 3MeV et de la couche K du Pb par des protons de 66 MeV, en fonction de la profondeur dans une matrice en cuivre (extrait de la publication [35])

aller sonder en profondeur, tout en permettant une simplification de la méthode de quantification par la faible perte d'énergie du faisceau à la profondeur d'analyse associée à une faible variation de la section efficace de production de rayons X de la couche K. L'extraction des rayons X des éléments légers est uniquement limitée par l'autoabsorption dans l'échantillon. Pour les éléments plus lourds, un faisceau de haute énergie permet de cumuler la possibilité d'ionisation en profondeur de la matrice avec la faible autoabsorption. À titre d'exemple, la figure V.8 montre la profondeur d'extraction des rayons X de la couche K, à 99 % et pour un angle $\theta = 45^\circ$, pour différents éléments dans une matrice de cuivre ($\rho_{Cu} = 8,96g/cm^3$).

En considérant que la section efficace de production de rayons X est constante, le nombre de rayons X détectés défini par la relation I.13 dans le chapitre 1 I.4

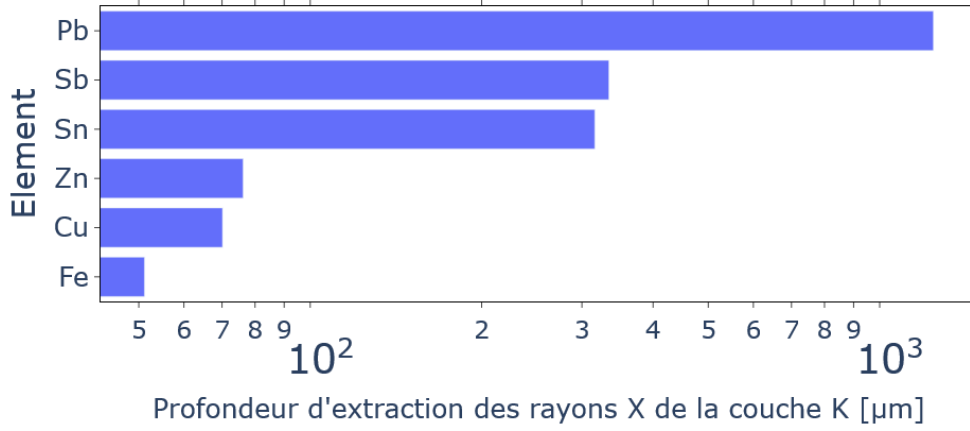


FIGURE V.8 : Profondeur d'extraction des rayons X de la couche K dans une matrice de cuivre en fonction de l'élément

devient :

$$N_{XK_i} = N_p \cdot N_Z \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \cdot b(K_i) \cdot \overline{\sigma_{XK_i}} \cdot \frac{\cos \theta}{\cos \phi} \cdot \frac{1}{\frac{\mu}{\rho} \cdot \rho_{ech}} \left(1 - \exp \left(-\frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{L \cdot \rho_{ech}}{\cos \theta} \right) \right) \quad (V.3)$$

avec ρ_{ech} la densité de l'échantillon, N_p le nombre de particules incidentes, N_Z le nombre d'atomes cible par unité de volume, ε^{tot} l'efficacité totale, b l'intensité relative de la raie considérée, $\overline{\sigma_{XK_i}}$ la section efficace moyenne de production de rayons X de la couche K, θ l'angle de détection par rapport à l'axe de la cible, ϕ l'angle d'incidence des ions dans la cible, ρ_{ech} la densité de l'échantillon.

En utilisant la définition du nombre N_Z d'atomes par unité de volume, ρ_Z la densité de l'élément Z et M_Z sa masse molaire :

$$N_Z = \frac{\rho_Z \cdot Na}{M_Z} \quad (V.4)$$

avec Na la constante d'Avogadro correspondante au nombre d'entités élémentaires se trouvant dans une mole de matière.

Et la définition de la fraction massique :

$$a_Z = \frac{\rho_Z}{\rho_{ech}}. \quad (V.5)$$

La fraction massique d'un élément Z peut être déterminée par la relation suivante :

$$a_Z = \frac{N_{XK_i}}{N_p \cdot \varepsilon^{tot}(K_i) \cdot b(K_i) \cdot \sigma_{XK_i}} \cdot \frac{\cos \phi}{\cos \theta} \cdot \frac{\mu}{\rho} \cdot \frac{1}{0,99} \cdot \frac{M_Z}{Na}. \quad (V.6)$$

Afin de réaliser la quantification absolue, les différents paramètres de l'équation doivent être connus.

Les objets analysés n'ont pas une base d'élément léger, mais de cuivre ou d'argent, ce qui nous permet de déterminer les coefficients d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ et de fait, les fractions massiques a_Z , à l'aide d'une méthode itérative, en utilisant l'algorithme présenté sur la figure V.9.

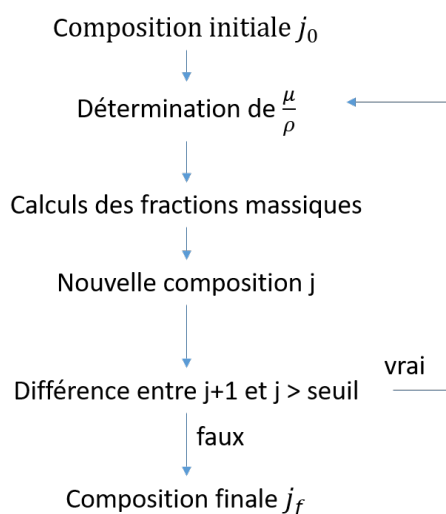


FIGURE V.9 : Présentation de l'algorithme utilisé dans la méthode itérative pour déterminer la composition des éléments présents dans les matrices de sceaux et pièces d'argent

La première étape de la méthode itérative consiste à déterminer une composition initiale, elle est estimée au regard des différents éléments détectés dans le spectre. Une fois la composition initiale déterminée, les coefficients d'atténuation massique $\frac{\mu}{\rho}$ sont déterminés pour les différents éléments à quantifier. Ces valeurs sont ensuite injectées dans l'algorithme qui va déterminer une nouvelle fraction massique et ainsi de suite, jusqu'à ce que la différence entre les fractions massiques soit inférieure à un seuil fixé à 1 %. À la fin de chaque itération, la somme des fractions massiques est normalisée à 1. Une fois que l'algorithme a convergé vers une solution, les coefficients d'atténuation massique finaux sont utilisés pour déterminer la fraction massique des différents éléments présents dans l'objet quantifié.

L'incertitude, associée à la fraction massique d'un élément Z , a_Z , est déterminée par la relation suivante :

$$\frac{\Delta a_Z}{a_Z} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{XK_i}}{N_{XK_i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b(K_i)}{b(K_i)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \omega_K}{\omega_K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta N_p}{N_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon^{tot}(K_i)}{\varepsilon^{tot}(K_i)}\right)^2}. \quad (\text{V.7})$$

Lorsque l'analyse est effectuée avec un seul et même spectre, le calcul itératif des fractions massiques ne sera plus dépendant ni du nombre de particules incidentes N_p , ni de l'angle solide. L'incertitude associée devient :

$$\frac{\Delta a_Z}{a_Z} = \sqrt{\left(\frac{\Delta N_{XK_i}}{N_{XK_i}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta b(K_i)}{b(K_i)}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \omega_K}{\omega_K}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \varepsilon(K_i)}{\varepsilon(K_i)}\right)^2}. \quad (\text{V.8})$$

V.2 Étude de matrices de référence

Deux matrices de référence (standard), dont la composition a été déterminée par le constructeur à l'aide de la méthode ICP-AES, ont été analysées par la méthode PIXE. Il s'agit d'une matrice d'un alliage binaire d'argent et de cuivre, et d'une matrice en laiton rouge plombé. L'objectif est de vérifier la capacité de l'algorithme à retrouver la teneur des éléments majoritaires présents dans les matrices. Le spectre de rayons X de la matrice en laiton rouge plombé est présenté sur la figure V.10. Différents éléments sont identifiables et associés à la cible, tels que le fer, le nickel, le cuivre, le zinc, l'étain, ou encore le plomb. Le pic d'argon correspond à l'ionisation de l'air lors du passage du faisceau de protons de 68 MeV. Deux pics gamma prompts sont visibles, l'un à 41 keV correspondant à la réaction nucléaire $^{nat}\text{Cu}(p, x)^{62}\text{Cu}$ et l'autre à 67,4 keV correspond à une autre réaction nucléaire avec le cuivre $^{nat}\text{Cu}(p, x)^{61}\text{Ni}$ [169].

Les nombres de rayons X détectés pour le fer et le nickel correspondent respectivement à 0,7 % et 0,4 % du nombre de rayons X détectés pour le pic K_α du cuivre. Ces éléments en faible quantité ne vont pas avoir d'effet sur la détermination du $\frac{\mu}{\rho}$. Par conséquent, ils ne seront pas pris en compte pour la détermination de la composition de la matrice.

Le réglage du détecteur CdTe utilisé lors de cette mesure n'était pas optimisé et la résolution en énergie dégradée pour des énergies dans la zone du cuivre et du zinc. Cette dégradation de la résolution n'a pas permis de dissocier les pics de cuivre et de zinc avec ce détecteur. Depuis, les paramètres d'électronique du détecteur ont été optimisés afin d'améliorer la résolution en énergie du détecteur CdTe.

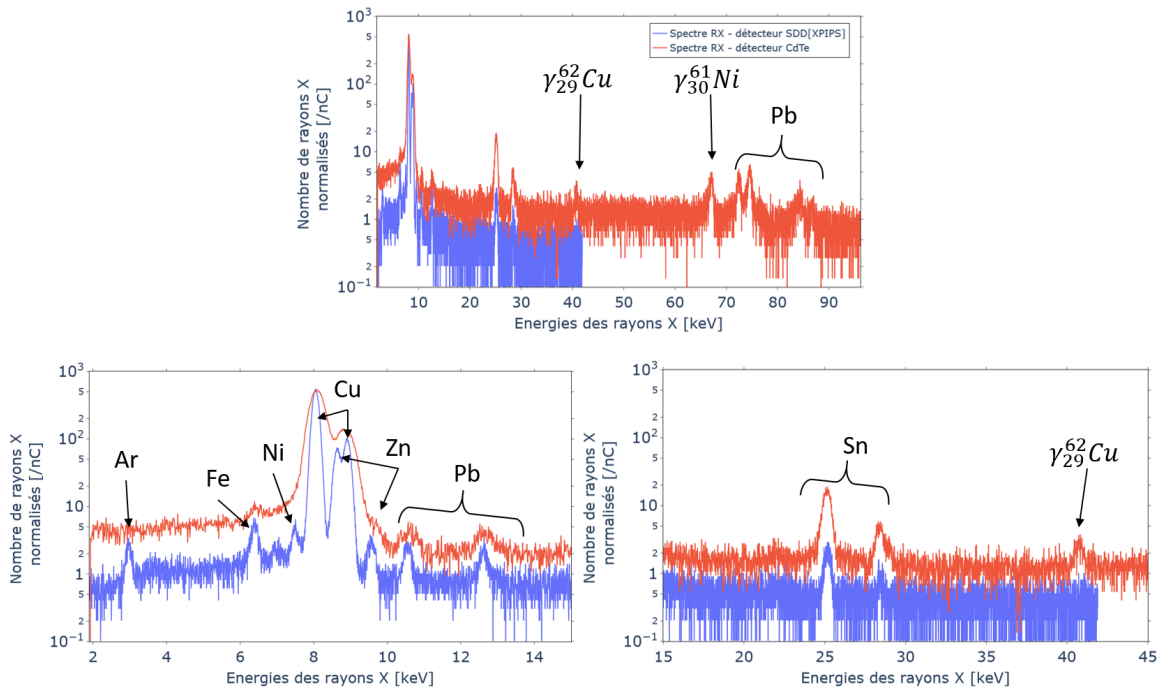


FIGURE V.10 : Spectres de rayons X d’une matrice en laiton rouge plombé réalisés avec un détecteur CdTe (en rouge) et un détecteur SDD (en bleu)

V.2-1 Résultats

La figure V.11 présente le résultat de la quantification pour la matrice composée d’argent et de cuivre, ainsi que les données certifiées par ICP-AES. Le résultat de

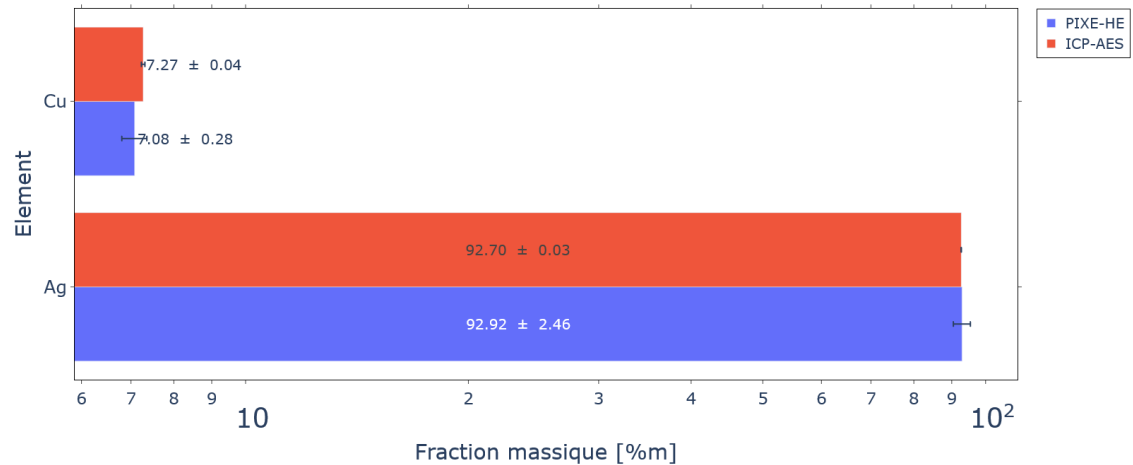


FIGURE V.11 : Présentation des teneurs en cuivre et argent de la matrice standard AgCu

la quantification par la méthode PIXE a permis de retrouver les valeurs annoncées par le constructeur de la matrice.

Pour la matrice en laiton rouge plombé, le résultat de la quantification est présenté sur la figure V.12. Les éléments de cuivre, zinc et étain ont été déterminés à partir du spectre de rayons X du détecteur SDD, le plomb à partir du spectre de rayons X du CdTe.

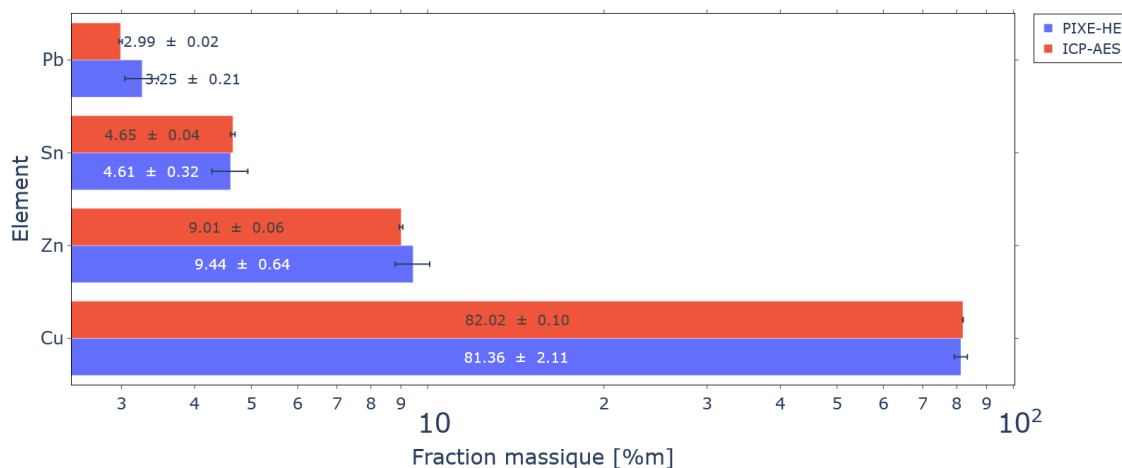


FIGURE V.12 : Présentation des teneurs en cuivre, zinc, étain et plomb de la matrice de laiton rouge plombé

Nos résultats sont en accord avec les données du constructeur, sauf pour le plomb où une teneur plus importante est mesurée. L'écart de teneur en plomb peut être expliqué par la non-prise en compte des autres éléments présents dans le laiton rouge plombé et non détectés dans cette configuration expérimentale. La figure V.13 donne la composition certifiée par la méthode ICP-AES.

Assigned Values

Percentage element by weight

Element	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Mn	Cr	Si	As
Value ¹	4.65	2.99	9.01	0.503	0.330	0.0076	(0.0013)	(0.0017)	0.0395
Uncertainty ²	0.04	0.02	0.06	0.009	0.004	0.0002	-	-	0.0013

Element	Al	P	Co	Bi	Sb	Ag	S	Te	Cu
Value ¹	0.0078	0.0435	0.0326	0.091	0.0494	0.105	0.069	0.0078	82.02
Uncertainty ²	0.0003	0.0010	0.0007	0.002	0.0015	0.003	0.002	0.0012	0.10

Note: values given in parentheses are not certified - they are provided for information only.

FIGURE V.13 : Composition du laiton rouge plombé déterminée par ICP - AES

Le détecteur CdTe ne possédant pas de blindage, le signal/bruit n'a pas permis de déceler la présence de bismuth. L'utilisation du détecteur HPGe avec son blindage doit permettre d'avoir un signal/bruit meilleur et d'identifier les éléments manquants. Néanmoins, à part pour cette mesure autour du plomb et du bismuth, nos résultats sont en accord avec les données fournies par le constructeur. Cette validation effectuée, il est possible d'appliquer la méthode PIXE à haute énergie pour des objets du patrimoine.

V.3 Étude des matrices de sceaux

Les matrices de sceaux ont été analysées à l'aide d'un détecteur HPGe et d'un détecteur CdTe regardant la face avant (en contact avec la cire) des matrices et d'un détecteur SDD regardant la face arrière. La figure V.14 présente les différents spectres de rayons X des matrices de sceaux réalisées avec le détecteur HPGe, normalisés par le pic de cuivre. Cette figure permet de mettre en évidence des différences entre les éléments en fonction de la matrice analysée. La matrice 968_1_117 présente une teneur en plomb plus importante que les autres matrices, mais contient à l'inverse moins de cuivre, il s'agit de la seule matrice avec un pic d'antimoine identifié. Pour la matrice N5853, aucun pic d'étain n'a été détecté à l'aide du détecteur HPGe sur la face avant, alors qu'il est détecté pour les autres matrices. À noter que pour le détecteur SDD, qui se situait en regard de la face arrière, le pic d'étain n'est visible, à l'inverse, uniquement pour la matrice N5853. Cette différence pourrait s'expliquer, d'une part, par une inversion de positionnement pour la matrice N5853 et d'autre part, par la présence de l'étain uniquement sur une portion de la profondeur de la pièce. L'étain est au moins présent dans la région des premiers 200µm sur la face avant (en contact avec la cire) des matrices de sceaux. Les spectres de rayons X réalisés à l'aide du détecteur CdTe sont semblables à ceux du HPGe. Les matrices contenant principalement du cuivre, les pics de gamma prompt identifiés lors de l'analyse des standards sont également présents. Le pic de fer est légèrement supérieur à la limite de détection pour les matrices N5700, N5869, N5853.

V.3-1 Résultats

Les résultats de quantification pour les faces avant des matrices de sceaux sont présentés sur la figure V.15. En parallèle des analyses PIXE, les matrices de sceaux ont été analysées par la méthode de fluorescence des rayons X, dans le cadre du

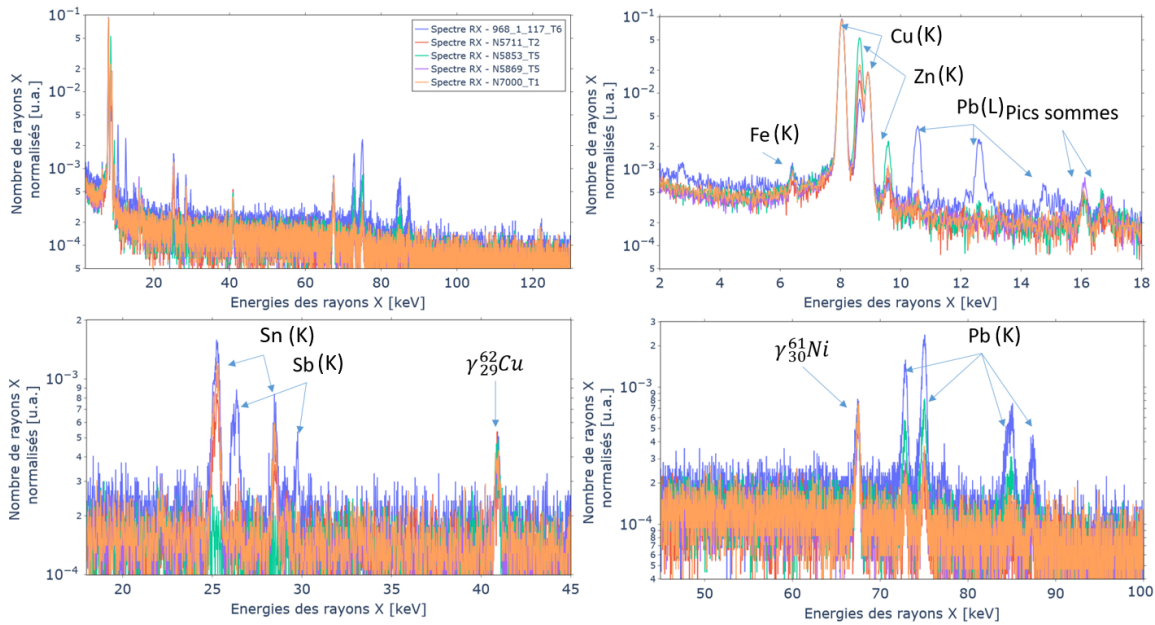


FIGURE V.14 : Spectres de rayons X de la face avant des matrices de sceaux, réalisés avec un détecteur HPGe

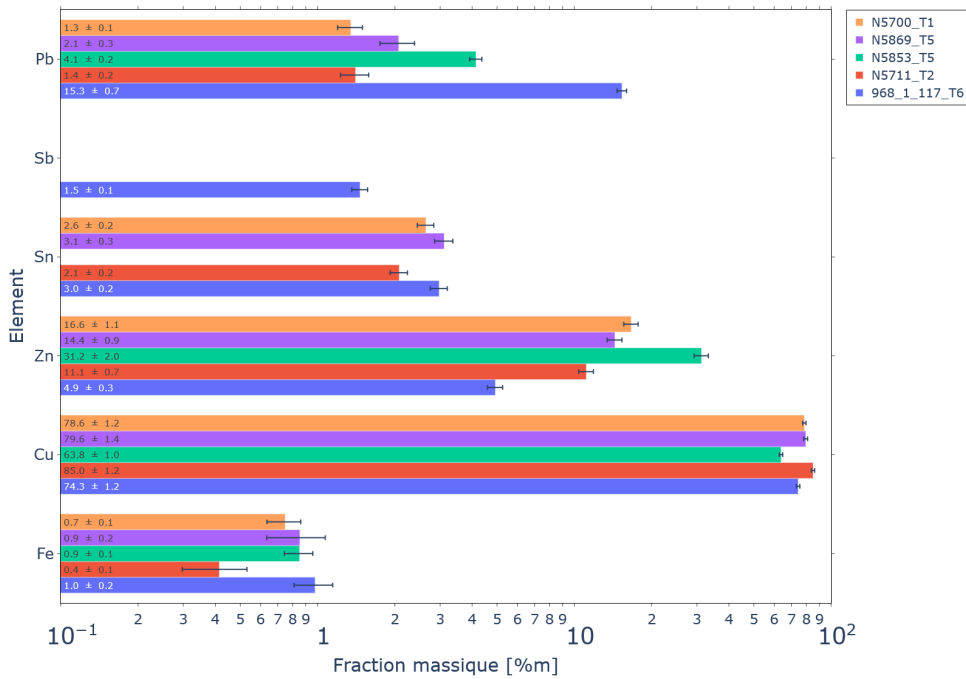


FIGURE V.15 : Résultats des teneurs en cuivre, zinc, étain, antimoine et plomb de la face avant des matrices de sceaux déterminées à l'aide de la méthode HE-PIXE

stage de J. Chevet et W. Viacroze [170], basé sur des courbes d'étalonnages établies avec plusieurs échantillons de références. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.16. Pour obtenir ces résultats, ils ont réalisé de 2 à 4 points de mesures puis

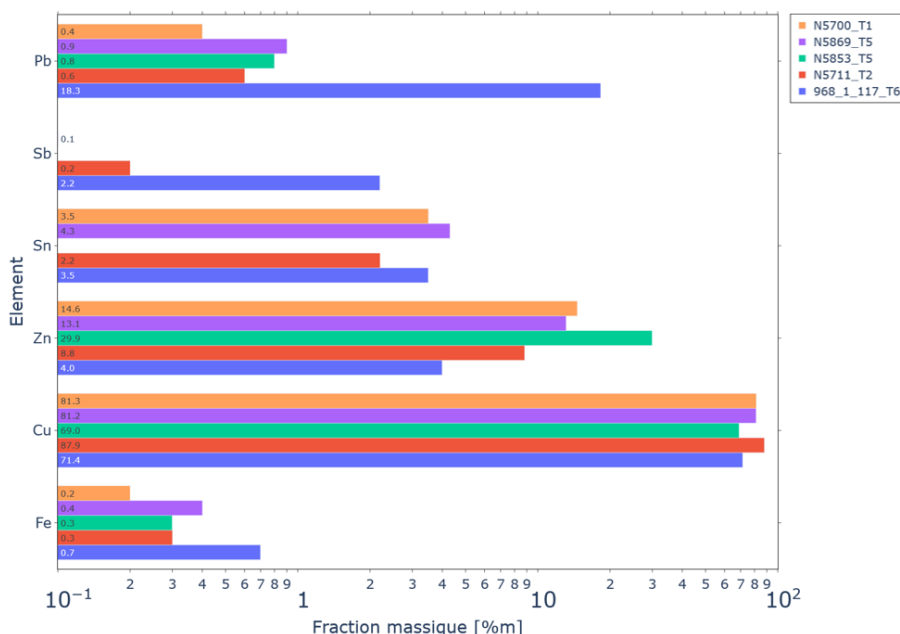


FIGURE V.16 : Résultats des teneurs en cuivre, zinc, étain, antimoine et plomb des matrices de sceaux déterminées à l'aide de la méthode XRF

ont effectué une moyenne des résultats obtenus. En comparant les figures V.15 et V.16, il apparaît que les résultats sont relativement similaires, tout du moins que l'allure, entre les cibles, des différentes teneurs est semblable. Cela montre que la composition en surface est relativement proche de celle en profondeur. Il est difficile d'effectuer plus de comparaison pour le moment, en effet les variations des teneurs sont extrêmement dépendantes de la zone d'irradiation avec la méthode XRF et l'une des perspectives, à l'issue de ce stage, est de compléter les analyses XRF en augmentant significativement le nombre de mesures sur les matrices.

Pour finaliser cette étude, une proposition de classification des 5 matrices est présentée sur la figure V.17, en suivant les recommandations de M. Castle et al. [155].

Ces résultats, très encourageants, ont montré tout l'intérêt de notre plateforme PIXE à haute énergie pour ce type d'analyse d'objets du patrimoine. D'autres résultats doivent être obtenus, afin, entre autres, de déterminer les différentes teneurs de la face arrière des différentes matrices, et d'étendre l'étude à d'autres éléments de la collection du musée Dobrée. Enfin, une attention particulière doit être portée sur la matrice 968_1_117, étant donné sa situation à la limite entre deux catégories, il est nécessaire de confirmer sa composition.

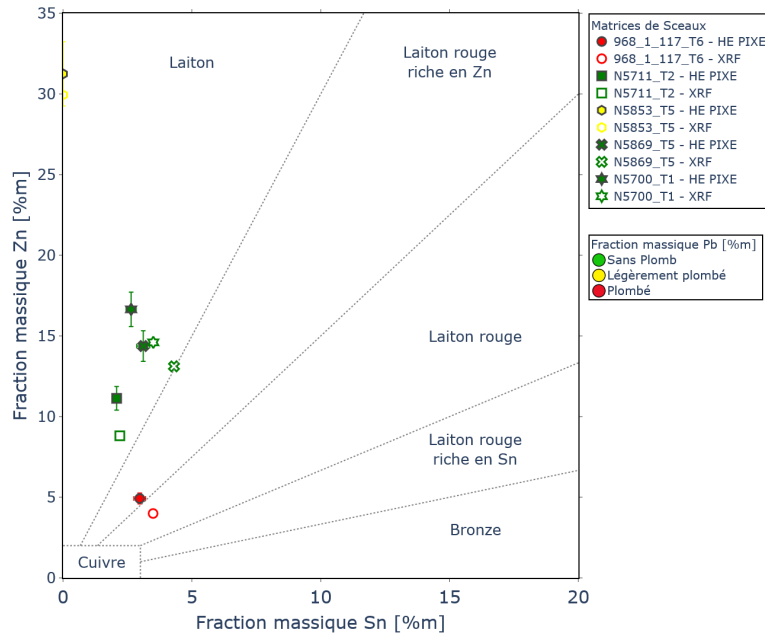


FIGURE V.17 : Classifications des matrices de sceaux en fonction des teneurs en étain, zinc et plomb.

Lors de cette analyse, à l'aide de la méthode PIXE à haute énergie, il a été possible de déterminer la fraction massique des différents éléments présents dans les matrices des sceaux, puis de proposer une classification. De nouvelles analyses doivent permettre d'obtenir des informations sur la face arrière des matrices de sceaux et ainsi avoir une vision globale de leur composition.

V.4 Étude de pièces d'argent

Cette dernière étude a une visée exploratoire et de découverte sur des testons du XVI^e siècle. Les caractéristiques visuelles des pièces permettent d'identifier, par de petits détails invisibles à un œil non averti, la signature du maître orfèvre-graveur et l'atelier de production de ladite monnaie [166, 171]. La provenance de l'argent est estimée par l'étude des différents registres tenus par les marchands et les différentes Monnaies [166].

L'analyse des pièces d'argent avec la méthode PIXE a pour objectif d'apporter une information supplémentaire sur la provenance de l'argent par l'identification des traceurs (or et argent). Les spectres de rayons X des pièces de 1561, 1575, 1599 sont présentés sur la figure V.18, après normalisation par le pic K_{α} de l'argent. En regardant le spectre de rayons X à basse énergie (en bas à gauche), nous remarquons

la présence de calcium, de fer, de cuivre, de zinc, d'argent et de plomb dans chacune des pièces analysées.

Pour la pièce de 1599, il apparaît un pic à 2 keV qui pourrait être un pic de phosphore présent en grande quantité dans la couche de patine. Pour la même pièce, nous identifions le pic K_{β} du brome à 13,29 keV, ainsi qu'une déformation du pic d'échappement de la raie K_{α} de l'argent à 11,9 keV correspondant à l'énergie de la raie K_{α} du brome.

Pour les pièces de 1561 et 1575, un pic à 9,7 keV est visible et pourrait être attribué à la raie L_{α_1} de l'or. Cette information est extrêmement intéressante, car elle permet d'ores et déjà d'orienter l'origine de l'argent pour les différentes pièces. La

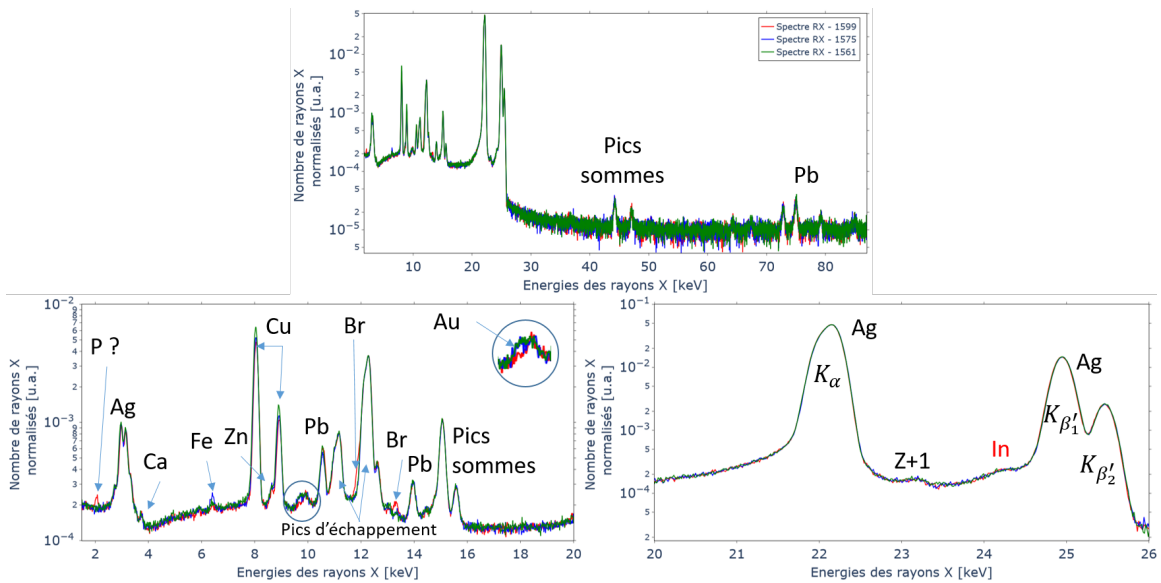


FIGURE V.18 : Spectres de rayons X des testons réalisés avec un détecteur HPGe suite à une irradiation par des particules alpha de 68 MeV

présence ou non d'indium permettrait de savoir si l'argent utilisé pour la fabrication des pièces provenait de Potosi ou non.

Pour tenter de répondre à cette question, le spectre de rayons X en bas à droite de la figure V.18 va être détaillé. Sur cette deuxième partie du spectre de rayons X, les pics caractéristiques de l'argent sont bien présents et majoritaires comme attendu. Deux pics sont présents entre les pics $K_{\alpha_{1,2}}$ et K_{β_1} de l'argent. Le premier, noté $Z + 1$ correspond au cadmium, un "satellite nucléaire" de l'argent. Lors des réactions nucléaires (α , $p2n$), les atomes résiduels vont produire par conversion interne des rayons X des "satellites nucléaires" [172]. Le second pic correspond à l'indium, l'élément qui nous intéresse tout particulièrement. Comme pour le pic $Z + 1$, tout

ou partie du pic peut provenir des réactions nucléaires (α, xn), l'indium ayant pour numéro atomique $Z=49$ ($Z=47$ pour l'argent). Cette visualisation ne permettant pas de déceler la présence ou non d'indium de manière plus importante dans une pièce, un zoom est présenté sur la figure V.19. Afin de faciliter la visualisation, les spectres de rayons X des différentes pièces ont été légèrement décalés selon l'axe y et une fonction de lissage a été appliquée (correspondant aux traits).

Pour la pièce de 1599, il apparait une contribution dans le pic d'indium supérieure à celle correspondant à la production par réactions nucléaires avec l'argent (visible sur la pièce de 1561) attestant de la présence d'indium dans la composition de cette pièce. La méthode PIXE à haute énergie a donc permis d'identifier la présence de l'élément traceur de l'argent potosien pour la pièce de 1599. Cette information combinée à l'absence du pic caractéristique de l'or indiquerait qu'il s'agit d'une pièce produite avec une majorité d'argent potosien. La pièce de 1575 semble avoir elle aussi un léger taux plus important d'indium que la pièce de 1561. Cette pièce a pu être produite à l'aide d'un mélange des différents minerais d'argent avec une majorité d'argent européen ou mexicain, ce qui est conforme aux connaissances historiques [166, 171].

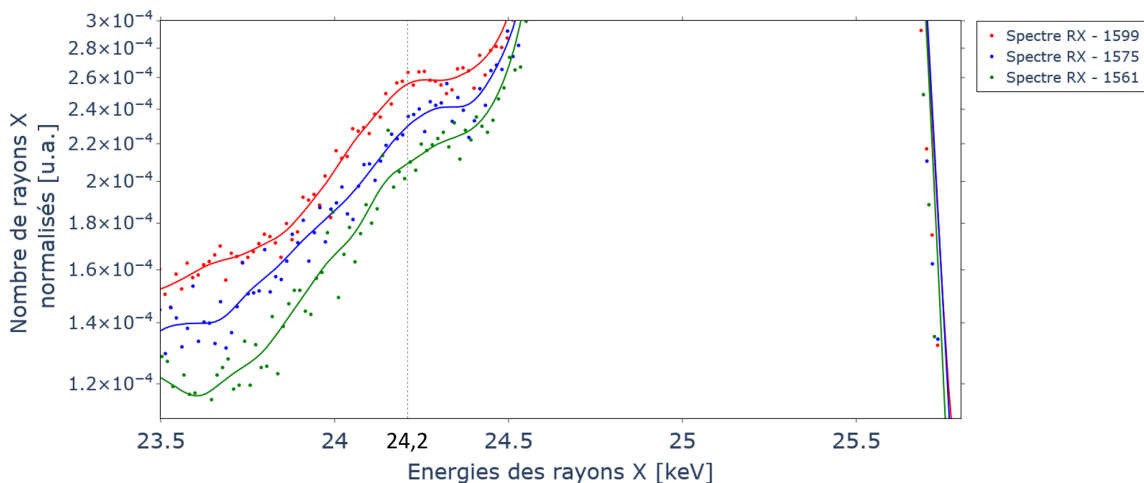


FIGURE V.19 : Spectres de rayons X des testons réalisés avec un détecteur HPGe suite à une irradiation par des particules alpha de 68 MeV

À l'aide de la méthode PIXE à haute énergie, il a été possible de déceler la présence d'éléments traces dans les différentes pièces d'argent corroborant les connaissances historiques sur les différents mélanges d'argent en fonction de la période. De nouvelles mesures sont prévues afin d'améliorer la sensibilité et d'augmenter le

signal/bruit, notamment par l'utilisation d'un faisceau de protons de plus faible énergie afin d'avoir une meilleure identification du pic d'indium tout en réduisant la production nucléaire d'indium.

V.5 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de montrer le potentiel d'application de la méthode PIXE à haute énergie pour identifier et quantifier les éléments présents dans des échantillons métalliques, notamment les objets du patrimoine. Premièrement, nous avons montré l'intérêt de cette méthode pour la détermination de la composition en profondeur de la matrice étudiée, en la comparant à une méthode destructive (ICP-AES) et à la fluorescence X (XRF), méthode surfacique, ponctuelle, nécessitant l'utilisation de standards. Deuxièmement, nous avons mis en évidence le potentiel de cette méthode pour l'identification d'éléments traces présents dans les pièces d'argent du XVI^e siècle, permettant de rouvrir et compléter une analyse débutée en 1972, comme alternative à l'activation neutronique. Des développements sont encore nécessaires pour parvenir à une quantification au niveau de la dizaine de $\mu\text{g/g}$. Pour approfondir ces études, une nouvelle thèse débute dans le cadre de la collaboration avec le laboratoire Arc'Antique.

Conclusion générale

Au cours de ma thèse, j'ai contribué au développement de la plateforme PIXE/PIGE à haute énergie d'Arronax pour aboutir à des applications à l'analyse d'objets du patrimoine.

Avant d'envisager des applications pratiques, un certain nombre de paramètres fondamentaux devaient être déterminés. Notamment, lors de la thèse de M. Hazim des mesures de section efficace de production de rayons X ont été réalisées à l'aide d'un détecteur HPGe. L'une des conclusions était que le modèle RECPSSR était validé pour l'argent et l'or, mais qu'il existait un décalage entre les données expérimentales et la prédiction du modèle RECPSSR pour les éléments plus légers.

Partant de ce constat, de nouvelles séries de mesures de section efficace de production de rayons X ont été réalisées à Arronax. L'écart entre les données expérimentales du titane et le modèle RECPSSR nous ont poussés à choisir un détecteur ayant une efficacité adaptée aux rayons X du titane. Le choix s'est porté sur un détecteur SDD. Un gros travail autour de la détermination des paramètres du détecteur a été réalisé afin d'aboutir à une modélisation précise de l'efficacité intrinsèque du détecteur. Un détecteur CdTe a également été utilisé pour les mesures de sections efficaces de production de rayons X afin d'avoir une meilleure efficacité pour les cibles de molybdène et d'argent. Ce détecteur a lui aussi été scanné et ses paramètres optimisés pour la mesure de l'efficacité.

Les sections efficaces de production de rayons X ont été déterminées pour des énergies de protons allant de 15 à 68 MeV. Plusieurs points de répétabilité ont été réalisés lors des différentes séries de mesures. Nos résultats sont en accord avec les données de M. Hazim, ce qui renforce la validité de nos résultats, sachant que ces valeurs de sections efficaces ont été obtenues à l'aide de trois types de détecteurs différents, à des moments différents et avec des cibles différentes. Le modèle RECPSSR ne reproduit pas correctement les valeurs de nos points expérimentaux pour le titane, le chrome et le cuivre. À l'inverse, le modèle est en accord avec nos données du molybdène, ce qui permet d'utiliser le modèle RECPSSR pour les éléments à partir du molybdène et non plus de l'argent. Pour les éléments légers (titane, chrome et cuivre), nous avons déterminé les paramètres optimisés d'une fonction polynomiale

du 4e degré à partir de la représentation de la section efficace d'ionisation universelle. Cette fonction d'ajustement permet d'utiliser ces valeurs lorsqu'il est nécessaire de déterminer la section efficace d'ionisation pour des éléments compris entre le titane ($Z=22$) et le cuivre ($Z=29$).

La section efficace d'ionisation ayant été déterminée, il est maintenant possible d'effectuer des analyses sur des objets du patrimoine. Un partenariat avec le laboratoire Arc'Antique s'est noué pendant mes travaux de recherches me permettant d'avoir l'opportunité d'analyser des objets du patrimoine. Les premiers objets que nous avons analysés sont des matrices de sceaux. Lors de cette première étude, notre objectif était de réaliser une quantification des éléments présents dans les différentes matrices et de réaliser une classification des matrices. Cette étude n'a concerné qu'une petite partie de la collection du Musée Dobrée sur les matrices de sceaux. Des discussions avec les conservateurs sont en cours pour identifier quelles sont les matrices de sceaux qui nécessiteront d'être analysées par la méthode PIXE HE. La seconde analyse a concerné des pièces en argent, des testons du XVIe siècle. L'objectif de cette étude est de fournir des informations aux numismates, concernant la composition de l'argent et plus particulièrement des éléments traces qui s'y trouvent. En effet, la présence d'élément trace comme l'or ou l'indium permet d'identifier la provenance du minerai utilisé. De précédentes études avaient été réalisées par activation neutronique. Grâce à la méthode PIXE à haute énergie, nous avons pu identifier la présence d'indium dans une pièce de 1599, ce résultat est conforme aux connaissances des numismates et confirme leurs connaissances : la découverte du minerai de Potosí en 1545 et l'exportation massive organisée par l'Espagne vont profondément changer les circuits d'approvisionnement en argent pour les différentes Monnaies de la côte Atlantique. À partir de 1575, les réaux espagnols sont massivement convertis en testons français entraînant une arrivée d'argent potosien croissante dans les différentes Monnaies, jusqu'à devenir majoritaire.

Perspectives

Nos mesures de sections efficaces d'ionisation ont permis d'obtenir des valeurs dans une gamme en énergie, où pas ou peu de points existaient. Elles ont également permis de confirmer un écart entre les valeurs expérimentales et le modèle RECPSSR autour de l'énergie réduite nulle (autour du maximum de la section efficace). Il semble intéressant de pouvoir compléter les données expérimentales pour d'autres éléments autour de cette énergie réduite nulle afin d'avoir plus de points pour réaliser un

ajustement empirique des données expérimentales, voire de contraindre le modèle RECPSSR pour qu'il reproduise mieux les données.

Concernant l'analyse des objets du patrimoine, la plateforme PIXE/PIGE d'Arronax est maintenant prête à rentrer dans le cercle restreint des accélérateurs permettant l'analyse des objets du patrimoine, et ouvrir ainsi la voie à d'autres accélérateurs, notamment médicaux. Nos premiers résultats ont permis de tracer la présence (ou non) d'indium dans les pièces en argent, de nouvelles mesures sont nécessaires, en optimisant la configuration expérimentale et les faisceaux utilisés, afin de diminuer la limite de détection et réaliser la quantification des traces. Ces développements n'ont malheureusement pas pu être réalisés dans le cadre de ma thèse, notamment en raison du contexte particulier de ces deux dernières années de pandémie, rendant l'accès et la disponibilité des installations plus compliquées. D'autres études d'objets du patrimoine sont en cours ou sur le point de commencer. Je pense notamment à une conduite en plomb antique où l'on cherchera à identifier la composition de la brasure afin que les conservateurs aient des informations sur la méthode de fabrication. De nombreuses opportunités s'offrent aux utilisateurs de la plateforme PIXE/PIGE à haute énergie d'Arronax.

Bibliographie

- [1] F. Haddad, L. Ferrer, A. Guertin, T. Carlier, N. Michel, J. Barbet et J.-F. Chatal, “ARRONAX, a high-energy and high-intensity cyclotron for nuclear medicine,” *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging*, vol. 35, n^o. 7, p. 1377–1387, juill. 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s00259-008-0802-5>
- [2] A. Denker et K. H. Maier, “High-Energy PIXE using 68 MeV protons,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 150, n^o. 1, p. 118–123, avr. 1999. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X98009227>
- [3] A. Denker, J. Opitz-Coutureau, M. Griesser, R. Denk et H. Winter, “Non-destructive analysis of coins using high-energy PIXE,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 226, n^o. 1, p. 163–171, nov. 2004. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X04004094>
- [4] A. Denker et J. Opitz-Coutureau, “Paintings – high-energy protons detect pigments and paint-layers,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 213, p. 677–682, janv. 2004. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X03016859>
- [5] A. Denker, W. Bohne, J. Opitz-Coutureau, J. Rauschenberg, J. Röhrich et E. Strub, “Influence of corrosion layers on quantitative analysis,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 239, n^o. 1, p. 65–70, sept. 2005. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X05009043>
- [6] D. E. H. Ragheb, “Développement de la méthode PIXE à haute énergie auprès du cyclotron ARRONAX,” phdthesis, Ecole des Mines de Nantes, juin

2014. [En ligne]. Disponible : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01062444/document>
- [7] D. Ragheb, C. Koumeir, V. Métivier, J. Gaudillot, A. Guertin, F. Haddad, N. Michel et N. Servagent, “Development of a PIXE method at high energy with the ARRONAX cyclotron,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 302, n^o. 2, p. 895–901, nov. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3314-8>
- [8] A. Subercaze, “Utilisation combinée des rayons X et gamma émis lors de l’interaction avec la matière d’ions légers aux énergies intermédiaires : des mécanismes primaires de réaction aux applications,” phdthesis, Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique, nov. 2017. [En ligne]. Disponible : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01801822/document>
- [9] A. Subercaze, A. Guertin, F. Haddad, L. Jean-Soro, C. Koumeir, V. Metivier, N. Michel, C. Neel, A. Rahmani et N. Servagent, “Une plateforme pour l’analyse de matériaux par faisceaux d’ions à ARRONAX. Étude de l’effet d’humidité sur les échantillons,” *Instrumentation Mesure Métrologie*, vol. 15, n^o. 3-4, p. 117–127, déc. 2016. [En ligne]. Disponible : <http://www.iieta.org/journals/i2m/paper/10.3166/I2M.15.3-4.117-127>
- [10] A. Subercaze, A. Guertin, F. Haddad, C. Koumeir, V. Métivier et N. Servagent, “Thick multi-layers analysis using high energy PIXE,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 406, p. 104–107, sept. 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X17301258>
- [11] A. Subercaze, C. Koumeir, V. Métivier, N. Servagent, A. Guertin et F. Haddad, “High energy PIXE : A tool to characterize multi-layer thick samples,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 417, p. 41–45, févr. 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X17308522>
- [12] M. Hazim, “Mesures des sections efficaces d’ionisations de la couche K induites par des protons de haute énergie pour une large plage de numéro atomique,” thesis, Nantes, mars 2017. [En ligne]. Disponible : <http://www.theses.fr/2017NANT4100>

- [13] M. Hazim, C. Koumeir, A. Guertin, V. Métivier, A. Naja, N. Servagent et F. Haddad, “High energy PIXE : New experimental K-shell ionization cross sections for silver and gold and comparison with theoretical values from ECPSSR/RECPSSR models,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 479, p. 120–124, sept. 2020. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X20303116>
- [14] Vincent Métivier, “Sonder la matière : des ions lourds à l’infrarouge, de la matière nucléaire aux matériaux composites.” Université de Nantes, Mémoire d’habilitation à diriger des recherches, déc. 2016. [En ligne]. Disponible : <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-02415763>
- [15] S. Fernandes, A. Traoré, O. Fleury, V. Havránek, J. Kučera et A. S. Ndao, “Multi-elemental analysis of roots and leaves from *Oryza glaberrima* rice plants at vegetative stage of growth by combined PIGE, RBS, PIXE and GC-TDS methods,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, déc. 2019. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X19308146>
- [16] J. F. Kirchhoff, S. M. Baumann, C. Evans, I. Ward et P. Coveney, “Determination of accurate metal silicide layer thickness by RBS,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 99, n^o. 1, p. 476–478, mai 1995. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X94006237>
- [17] R. J. W. Frost, N. De La Rosa, M. Elfman, P. Kristiansson, E. J. C. Nilsson, J. Pallon et L. Ros, “One detector, all the light elements – Low-background NRA, RBS and ERDA for the quantification of elements from hydrogen to fluorine,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 494-495, p. 34–45, mai 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X21000744>
- [18] N. Marković, Z. Siketić, D. Cosic, H. K. Jung, N. H. Lee, W. T. Han et M. Jakšić, “Ion beam induced luminescence (IBIL) system for imaging of radiation induced changes in materials,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials*

-
- and Atoms*, vol. 343, p. 167–172, janv. 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X14009276>
- [19] Philippe Moretto et Lucile Beck, “Émission X induite par particules chargées (PIXE) : applications,” *Techniques de l’ingénieur Méthodes nucléaires d’analyse*, vol. base documentaire : TIB389DUO., n°. ref. article : p2558, 2004. [En ligne]. Disponible : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-nucleaires-d-analyse-42389210/emission-x-induite-par-particules-chargees-pixe-applications-p2558/>
- [20] —, “Émission X induite par particules chargées (PIXE) : théorie,” *Techniques de l’ingénieur Méthodes nucléaires d’analyse*, vol. base documentaire : TIB389DUO., n°. ref. article : p2557, 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/methodes-nucleaires-d-analyse-42389210/emission-x-induite-par-particules-chargees-pixe-theorie-p2557/>
- [21] C. Grau, M. Durante, D. Georg, J. A. Langendijk et D. C. Weber, “Particle therapy in Europe,” *Molecular Oncology*, vol. 14, n°. 7, p. 1492–1499, juill. 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7332216/>
- [22] R. R. Wilson, “Radiological Use of Fast Protons,” *Radiology*, vol. 47, n°. 5, p. 487–491, nov. 1946, publisher : Radiological Society of North America. [En ligne]. Disponible : <https://pubs.rsna.org/doi/10.1148/47.5.487>
- [23] K. W. D. Ledingham, P. R. Bolton, N. Shikazono et C.-M. C. Ma, “Towards Laser Driven Hadron Cancer Radiotherapy : A Review of Progress,” *Applied Sciences*, vol. 4, n°. 3, p. 402–443, sept. 2014, number : 3 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute. [En ligne]. Disponible : <https://www.mdpi.com/2076-3417/4/3/402>
- [24] “Database of Cyclotrons for Radionuclide Production.” [En ligne]. Disponible : <https://nucleus.iaea.org/sites/accelerators/Pages/Cyclotron.aspx>
- [25] R. F. Cavaier, F. Haddad, T. Sounalet, T. Stora et I. Zahi, “Terbium Radionuclides for Theranostics Applications : A Focus On MEDICIS-PROMED,” *Physics Procedia*, vol. 90, p. 157–163, janv. 2017. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389217302122>
-

- [26] E. Nigron, A. Guertin, F. Haddad et T. Sounalet, “Is $^{70}\text{Zn}(d, x)^{67}\text{Cu}$ the Best Way to Produce ^{67}Cu for Medical Applications?” *Frontiers in Medicine*, vol. 8, n°. 674617, 2021. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.3389/fmed.2021.674617>
- [27] “PEPITES – Ultra-thin monitors for charged particle beams.” [En ligne]. Disponible : <https://llrwebpepites.in2p3.fr/wordpress/>
- [28] J. Krimmer, D. Dauvergne, J. M. Létang et E. Testa, “Prompt-gamma monitoring in hadrontherapy : A review,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 878, p. 58–73, janv. 2018. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900217308380>
- [29] F. Ralite, C. Koumeir, A. Guertin, F. Haddad, Q. Mouchard, N. Servagent et V. Métivier, “Bremsstrahlung X-rays as a non-invasive tool for ion beam monitoring,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 500-501, p. 76–82, août 2021. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X21001750>
- [30] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler et J. P. Biersack, “SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010),” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, n°. 11, p. 1818–1823, juin 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862>
- [31] J. F. Ziegler, J. P. Biersack et M. D. Ziegler, *SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*, James Ziegler éd., 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.lulu.com/content/1524197?page=1&pageSize=4>
- [32] J. H. Scofield, “Relativistic hartree-slater values for K and L X-ray emission rates,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 14, n°. 2, p. 121–137, août 1974. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X74800197>
- [33] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell et K. G. Malmqvist, édit., *Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*, ser. Chemical analysis. New York : Wiley, 1995, n°. v. 133.

- [34] C. A. Pineda et M. Peisach, “Prompt analysis of rare earths by high-energy PIXE,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 151, n^o. 2, p. 387–396, oct. 1991. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF02035499>
- [35] A. Denker et K. H. Maier, “Investigation of objects d’art by PIXE with 68 MeV protons,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 161-163, p. 704–708, mars 2000. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X99007041>
- [36] A. Denker, J. Opitz-Coutureau, J. L. Campbell, J. A. Maxwell et T. Hopman, “High-energy PIXE : quantitative analysis,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 219-220, p. 130–135, juin 2004. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X04000680>
- [37] A. Denker et J. Opitz-Coutureau, “Proton-induced x-ray emission using 68 MeV Protons,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 33, n^o. 1, p. 61–66, 2004. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.706>
- [38] A. Denker et M. C. Blaich, “PIXE analysis of Middle Age objects using 68 MeV protons,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 189, n^o. 1, p. 315–319, avr. 2002. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X01010771>
- [39] A. Denker, D. Cordini, J. Heufelder, H. Homeyer, H. Kluge, I. Simiantonakis, R. Stark et A. Weber, “Ion accelerator applications in medicine and cultural heritage,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 580, n^o. 1, p. 457–461, sept. 2007. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900207012090>
- [40] L. Bertrand, S. Schöeder, D. Anglos, M. B. H. Breese, K. Janssens, M. Moini et A. Simon, “Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials,” *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 66, p. 128–145, mars 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993614002490>

- [41] T. Calligaro, V. Gonzalez et L. Pichon, “PIXE analysis of historical paintings : Is the gain worth the risk?” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 363, p. 135–143, nov. 2015. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X15008071>
- [42] A. Zucchiatti et S. Martina, “IBA analysis of modern pigments and papers : new data on color alteration and limits for safe analysis,” *The European Physical Journal Applied Physics*, vol. 86, n^o. 1, p. 10701, avr. 2019. [En ligne]. Disponible : <https://www.epjap.org/articles/epjap/abs/2019/04/ap190060/ap190060.html>
- [43] E. Merzbacher et H. W. Lewis, “X-ray Production by Heavy Charged Particles,” dans *Corpuscles and Radiation in Matter II / Korpuskeln und Strahlung in Materie II*, ser. Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik, S. Flügge, édit. Berlin, Heidelberg : Springer, 1958, p. 166–192. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1007/978-3-642-45898-9_4
- [44] B. H. Bransden et C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, second edition éd. London ; New York : Longman, 2003.
- [45] M. Born et R. Oppenheimer, “Zur Quantentheorie der Molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, n^o. 20, p. 457–484, 1927, _eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.19273892002>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>
- [46] O. Benka et A. Kropf, “Tables for plane-wave Born-approximation calculations of K- and L-shell ionization by protons,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 22, n^o. 3, p. 219–233, sept. 1978. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X78900153>
- [47] W. Brandt et G. Lapicki, “Binding and Coulomb-deflection effects in L -shell Coulomb ionization by heavy charged particles. Low particle velocities,” *Physical Review A*, vol. 10, n^o. 2, p. 474–483, août 1974, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.10.474>
- [48] G. Lapicki, R. Laubert et W. Brandt, “Coulomb-deflection effect in inner-shell ionization by heavy charged particles,” *Physical Review A*, vol. 22, n^o. 5,

- p. 1889–1895, nov. 1980, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.22.1889>
- [49] W. Brandt et G. Lapicki, “Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles,” *Physical Review A*, vol. 23, n^o. 4, p. 1717–1729, avr. 1981. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.23.1717>
- [50] Z. Liu et S. J. Cipolla, “ISICS : A program for calculating K-, L- and M-shell cross sections from ECPSSR theory using a personal computer,” *Computer Physics Communications*, vol. 97, n^o. 3, p. 315–330, sept. 1996. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010465596000689>
- [51] S. J. Cipolla, “An improved version of ISICS : a program for calculating K-, L- and M-shell cross sections from PWBA and ECPSSR theory using a personal computer,” *Computer Physics Communications*, vol. 176, n^o. 2, p. 157–159, janv. 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465506003195>
- [52] —, “ISICS2011, an updated version of ISICS : A program for calculation K-, L-, and M-shell cross sections from PWBA and ECPSSR theories using a personal computer,” *Computer Physics Communications*, vol. 182, n^o. 11, p. 2439–2440, nov. 2011. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465511002141>
- [53] M. Batič, M. G. Pia et S. J. Cipolla, “ISICSoo : A class for the calculation of ionization cross sections from ECPSSR and PWBA theory,” *Computer Physics Communications*, vol. 183, n^o. 2, p. 398–404, févr. 2012. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465511003328>
- [54] R. W. Fink, R. C. Jopson, H. Mark et C. D. Swift, “Atomic Fluorescence Yields,” *Reviews of Modern Physics*, vol. 38, n^o. 3, p. 513–540, juill. 1966, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.38.513>
- [55] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price et P. V. Rao, “X-Ray Fluorescence Yields, Auger, and Coster-Kronig Transition Probabilities,” *Reviews of Modern*

- Physics*, vol. 44, n^o. 4, p. 716–813, oct. 1972. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.44.716>
- [56] J. H. Hubbell, P. N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. L. Garg, R. R. Garg, S. Singh et S. Puri, “A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L, and Higher Atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 23, n^o. 2, p. 339–364, mars 1994, publisher : American Institute of Physics. [En ligne]. Disponible : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.555955>
- [57] A. Kahoul, V. Aylikci, N. K. Aylikci, E. Cengiz et G. Apaydin, “Updated database and new empirical values for K-shell fluorescence yields,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 81, n^o. 7, p. 713–727, juill. 2012. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X12001387>
- [58] F. Akdemir, A. Araz, F. Akman, M. R. Kaçal et R. Durak, “Updated database for K-shell fluorescence yields,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1833, n^o. 1, p. 020090, avr. 2017, publisher : American Institute of Physics. [En ligne]. Disponible : <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4981738>
- [59] L. E. Bailey et J. B. Swedlund, “X-Ray Fluorescence Yields of Al, Cl, Ar, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Y, and Ag,” *Physical Review*, vol. 158, n^o. 1, p. 6–13, juin 1967, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.158.6>
- [60] C. Bhan, S. N. Chaturvedi et N. Nath, “Measurement of K X-ray fluorescence cross-sections,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 10, n^o. 3, p. 128–130, 1981, _eprint : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/xrs.1300100309>. [En ligne]. Disponible : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.1300100309>
- [61] M. L. Garg, D. Mehta, S. Kumar, P. C. Mangal et P. N. Trehan, “Energy dependence of photon-induced $K\alpha$ and $K\beta$ x-ray fluorescence cross-sections for some elements with $20 \leq Z \leq 56$,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 14, n^o. 4, p. 165–169, 1985, _eprint : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/xrs.1300140406>. [En ligne]. Disponible : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.1300140406>

-
- [62] O. Şimşek, O. Doğan, U. Turgut et M. Ertuğrul, “Measurement of K shell fluorescence yields of some elements in the atomic range $22 \leq Z \leq 30$ using photoionisation,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 58, n^o. 3, p. 207–211, mai 2000. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X99003825>
- [63] O. Şimşek, S. Yilmaz, D. Karagöz et M. Ertugrul, “Measurement of K shell fluorescence cross sections and K shell fluorescence yields for the atomic region $22 \leq Z \leq 64$ by 59.5 keV photons,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 253, n^o. 1, p. 143–147, juill. 2002. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1023/A:1015833021757>
- [64] M. Şahin, L. Demir et G. Budak, “Measurement of K X-ray fluorescence cross-sections and yields for 5.96keV photons,” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 63, n^o. 1, p. 141–145, juill. 2005. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804304005792>
- [65] T. Yashoda, S. Krishnaveni et R. Gowda, “Measurement of K-shell fluorescence yields for the elements in the range $22 \leq Z \leq 52$ excited by 14.4 and 122keV photons,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 240, n^o. 3, p. 607–611, nov. 2005. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X05008475>
- [66] I. Han, M. Şahin, L. Demir et Y. Şahin, “Measurement of K X-ray fluorescence cross-sections, fluorescence yields and intensity ratios for some elements in the atomic range $22 \leq Z \leq 68$,” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 65, n^o. 6, p. 669–675, juin 2007. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804307000292>
- [67] Y. Ménesguen et M. C. Lépy, “Mass attenuation coefficients in the range $3.8 \leq E \leq 11$ keV, K fluorescence yield and $K\beta/K\alpha$ relative X-ray emission rate for Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu and Zn measured with a tunable monochromatic X-ray source,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 268, n^o. 16, p. 2477–2486, août 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10004623>
- [68] V. Aylikci, A. Kahoul, N. K. Aylikci, E. Tıraşoğlu et I. H. Karahan, “Empirical, Semi-Empirical and Experimental Determination of K X-Ray
-

- Fluorescence Parameters of Some Elements in the Atomic Range $21 \leq Z \leq 30$,” *Spectroscopy Letters*, vol. 48, n^o. 5, p. 331–342, janv. 2014, publisher : Taylor & Francis _eprint : <https://doi.org/10.1080/00387010.2014.881381>. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1080/00387010.2014.881381>
- [69] W. Bambynek, “Precise redetermination of the $P_{K\omega_K}$ -value and the fluorescence yield ω_K of Cr after electron capture decay of ^{54}Mn ,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 206, n^o. 1, p. 66–74, févr. 1967. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF01325886>
- [70] S. Singh, R. Rani, D. Mehta, N. Singh, P. C. Mangal et P. N. Trehan, “K x-ray fluorescence cross-section measurements of some elements in the energy range 8–47 keV,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 19, n^o. 3, p. 155–158, 1990, _eprint : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/xrs.1300190313>. [En ligne]. Disponible : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.1300190313>
- [71] O. Sögüt, “Investigation of the K Shell Fluorescence Yields of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Ba, La, Ce, and their Compounds,” vol. 48, n^o. 2, p. 212–221, avr. 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.ps-taiwan.org/cjp/issues.php?vol=48&num=2>
- [72] P. Palmeri, P. Quinet, C. Mendoza, M. A. Bautista, J. García, M. C. Witthoeft et T. R. Kallman, “Atomic decay data for modeling K lines of iron peak and light odd-Z elements,” *Astronomy & Astrophysics*, vol. 543, p. A44, juill. 2012, publisher : EDP Sciences. [En ligne]. Disponible : <https://www.aanda.org/articles/aa/abs/2012/07/aa19438-12/aa19438-12.html>
- [73] D. Demir et Y. Şahin, “Measurement of K x-ray fluorescence parameters in elements with $24 \leq Z \leq 65$ in an external magnetic field,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 85, p. 64–69, avr. 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X12004926>
- [74] M. Dogan, E. Tirasoglu, I. H. Karahan, N. Kup Aylikci, V. Aylikci, A. Kahoul, H. A. Cetinkara et O. Serifoglu, “Alloying effect on K X-ray intensity ratio and production cross section values of Zn and Cr in Zn–Cr alloys,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 87, p. 6–15, juin 2013. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X13000327>

- [75] S. Mirji, A. S. Bennal, N. M. Badiger, M. K. Tiwari et G. S. Lodha, “Chemical sensitivity of K-L vacancy transfer probability in compounds of 3d atoms using synchrotron radiation,” *Chemical Physics Letters*, vol. 634, p. 271–276, août 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261415004303>
- [76] R. Yilmaz, H. Tunç et A. özkartal, “Measurements of K-shell X-ray production cross-sections and fluorescence yields for some elements in the atomic number range $28 \leq Z \leq 40$,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 112, p. 83–87, juill. 2015. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X15001061>
- [77] C. E. Roos, “K Fluorescence Yield of Several Metals,” *Physical Review*, vol. 105, n°. 3, p. 931–935, févr. 1957, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.105.931>
- [78] W. Bambynek et D. Reher, “Precise determination of the ω_K PK ω_K -value and the fluorescence yield ω_K of Cu after electron capture decay of ^{65}Zn ,” *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, vol. 214, n°. 4, p. 374–380, août 1968. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF01379979>
- [79] S. K. Arora, K. L. Allawadhi et B. S. Sood, “Measurement of K-shell fluorescence yields in elements $28 \leq Z \leq 53$,” *Physica B+C*, vol. 111, n°. 1, p. 71–75, oct. 1981. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378436381901662>
- [80] J. K. Pious, K. M. Balakrishna, N. Lingappa et K. Siddappa, “Total K fluorescence yields for Fe, Cu, Zn, Ge and Mo,” *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 25, n°. 6, p. 1155–1160, mars 1992, publisher : IOP Publishing. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/0953-4075/25/6/007>
- [81] V. A. Solé, B. Denecke, D. Mouchel et W. Bambynek, “Measurement of PK ω_K in the decay of ^{65}Zn and the K-shell fluorescence yield of copper,” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 45, n°. 9, p. 941–944, sept. 1994. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804394902321>
- [82] R. Durak et Y. Özdemir, “Measurement of K-shell fluorescence cross-sections and yields of 14 elements in the atomic number range

- 25 \leq Z \leq 47 using photoionization,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 61, n $^{\circ}$. 1, p. 19–25, avr. 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X00003534>
- [83] N. K. Aylikci, E. Tiraşođlu, G. Apaydin, E. Cengiz, V. Aylikci et O. F. Bakkalođlu, “Influence of alloying effect on X-ray fluorescence parameters of Co and Cu in CoCuAg alloy films,” *Chemical Physics Letters*, vol. 475, n $^{\circ}$. 1, p. 135–140, juin 2009. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261409005557>
- [84] S. Kumar, S. Singh, D. Mehta, N. Singh, P. C. Mangal et P. N. Trehan, “Measurement of K X-ray fluorescence cross-sections for some elements with $23 \leq Z \leq 55$ in the energy range 8–60 keV,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 16, n $^{\circ}$. 5, p. 203–206, 1987, _eprint : <https://analyticalscience-journals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/xrs.1300160504>. [En ligne]. Disponible : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.1300160504>
- [85] I. A. Al-Nasr, I. J. Jabr, K. A. Al-Saleh et N. S. Saleh, “Measurement of K α cross sections and fluorescence yields for elements in the range $42 \leq Z \leq 57$ using radioisotope X-ray fluorescence,” *Applied Physics A*, vol. 43, n $^{\circ}$. 1, p. 71–73, mai 1987. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/BF00615209>
- [86] E. Casnati, C. Baraldi et A. Tartari, “Measurement of K x-ray emission from Mo, Cd, and Sn stimulated by 59.54-keV photons,” *Physical Review A*, vol. 44, n $^{\circ}$. 3, p. 1699–1704, août 1991, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.44.1699>
- [87] K. M. Balakrishna, N. G. Nayak, N. Lingappa et K. Siddappa, “K fluorescence yield measurements in rare earth and heavy elements,” *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 27, n $^{\circ}$. 4, p. 715–720, févr. 1994, publisher : IOP Publishing. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/0953-4075/27/4/010>
- [88] R. Durak, “K-shell X-ray Fluorescence Cross-sections and Yields Measurements in 12 Elements from Zr to Yb at 122 keV,” *Physica Scripta*, vol. 58, n $^{\circ}$. 2, p. 111–115, août 1998, publisher : IOP Publishing. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/0031-8949/58/2/004>
- [89] S. Seven, “A method for the determination of K shell fluorescence yields using photoionization,” *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative*

- Transfer*, vol. 74, n^o. 1, p. 69–74, juill. 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022407301002394>
- [90] O. Şimşek, M. Ertugrul, D. Karagöz, G. Budak, A. Karabulut, S. Yılmaz, O. Doğan, U. Turgut, O. Söğüt, R. Polat et A. Gürol, “K shell fluorescence yields for elements with $33 \leq Z \leq 53$ using 59.5keV photons,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 65, n^o. 1, p. 27–31, août 2002. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X01006120>
- [91] S. B. Gudennavar, N. M. Badiger, S. R. Thontadarya et B. Hanumaiah, “A method for measuring K-shell fluorescence parameters in a 2π geometrical configuration,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 68, n^o. 5, p. 745–750, déc. 2003. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X03003451>
- [92] A. S. Bennal et N. M. Badiger, “Measurement of K shell absorption and fluorescence parameters for the elements Mo, Ag, Cd, In and Sn using a weak gamma source,” *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol. 40, n^o. 11, p. 2189–2199, mai 2007, publisher : IOP Publishing. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088/0953-4075/40/11/019>
- [93] F. Akman, “K to L shell vacancy transfer probabilities and Auger electron emission ratios for elements in the atomic range $30 \leq Z \leq 58$,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 94, n^o. 7, p. 679–686, juill. 2016, publisher : NRC Research Press. [En ligne]. Disponible : <https://cdnsiencepub.com/doi/abs/10.1139/cjp-2016-0097>
- [94] C. Foin, A. Gizon et J. Oms, “La Désintégration $109\text{Cd} \rightarrow 109\text{Ag}$,” *Nuclear Physics A*, vol. 113, n^o. 2, p. 241–248, mai 1968. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375947468904028>
- [95] M. Takiue et H. Ishikawa, “K-fluorescence yields of Ag and In,” *Nuclear Instruments and Methods*, vol. 173, n^o. 2, p. 391–394, juill. 1980. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X80907971>
- [96] A. S. Bennal, P. D. Shidling, N. M. Badiger, S. R. Thontadarya et B. Hanumaiah, “Measurements of K x-ray fluorescence parameters,” *American Journal of Physics*, vol. 73, n^o. 9, p. 883–887, sept. 2005,

- publisher : American Association of Physics Teachers. [En ligne]. Disponible : <https://aapt.scitation.org/doi/10.1119/1.1881254>
- [97] E. J. McGuire, “K-Shell Auger Transition Rates and Fluorescence Yields for Elements Be-Ar,” *Physical Review*, vol. 185, n^o. 1, p. 1–6, sept. 1969, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.185.1>
- [98] —, “K-Shell Auger Transition Rates and Fluorescence Yields for Elements Ar-Xe,” *Physical Review A*, vol. 2, n^o. 2, p. 273–278, août 1970, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.2.273>
- [99] D. L. Walters et C. P. Bhalla, “Nonrelativistic Auger Rates, X-Ray Rates, and Fluorescence Yields for the K Shell,” *Physical Review A*, vol. 3, n^o. 6, p. 1919–1927, juin 1971, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.3.1919>
- [100] V. O. Kostroun, M. H. Chen et B. Crasemann, “Atomic Radiation Transition Probabilities to the 1s State and Theoretical K-Shell Fluorescence Yields,” *Physical Review A*, vol. 3, n^o. 2, p. 533–545, févr. 1971, publisher : American Physical Society. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.3.533>
- [101] M. O. Krause, “Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 8, n^o. 2, p. 307–327, avr. 1979, publisher : American Institute of Physics. [En ligne]. Disponible : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.555594>
- [102] S. Daoudi, A. Kahoul, Y. Sahnoune, B. Deghfel, Y. Kasri, F. Khalfallah, V. Aylikci, N. K. Aylikci, D. E. Medjadi et M. Nekkab, “New K-shell fluorescence yields curve for elements with $3 \leq Z \leq 99$,” *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 67, n^o. 9, p. 1537–1543, nov. 2015. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.3938/jkps.67.1537>
- [103] A. Nicholson, S. Croft et R. D. McElroy, “K-shell fluorescence yields and their uncertainties for use in hybrid K-edge densitometry,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 307, n^o. 3, p. 2069–2074, mars 2016. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s10967-015-4543-1>

-
- [104] S. Daoudi, A. Kahoul, N. Kup Aylikci, J. M. Sampaio, J. P. Marques, V. Aylikci, Y. Sahnoune, Y. Kasri et B. Deghfel, “Review of experimental photon-induced $K\beta/K\alpha$ intensity ratios,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 132, p. 101308, mars 2020. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X19300713>
- [105] B. Deghfel, A. Kahoul, A. Abdellatif et M. Nekkab, “Proton induced K-shell ionization cross sections for a wide range of elements ($4 \leq Z \leq 92$) within ECPSSR theory and updated experimental data,” *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 7, n^o. 4, p. 607–613, oct. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.10.001>
- [106] G. Lapicki, “Cross Sections for K-shell X-ray Production by Hydrogen and Helium Ions in Elements from Beryllium to Uranium,” *J. Phys. Chem. Ref. Data; (United States)*, vol. 18 :1, janv. 1989. [En ligne]. Disponible : <https://www.osti.gov/biblio/6397009>
- [107] H. Paul et J. Sacher, “Fitted empirical reference cross sections for K-shell ionization by protons,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 42, n^o. 1, p. 105–156, mai 1989. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0092640X89900338>
- [108] H. Paul et O. Bolik, “Fitted Empirical Reference Cross Sections for K-Shell Ionization by Alpha Particles,” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 54, n^o. 1, p. 75–131, mai 1993. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X83710107>
- [109] Y. C. Yu, E. K. Lin, C. W. Wang, P. J. Tsai et W. C. Cheng, “Light-Ion-Impact Ionization for Atoms,” *Chinese Journal of Physics*, vol. 32, n^o. 4, p. 345–360, août 1994. [En ligne]. Disponible : <https://www.ps-taiwan.org/cjp/issues.php?vol=32&num=4>
- [110] S. J. Cipolla et C. J. Verzani, “K-shell ionization cross sections for 75–300 keV protons on elements with $Z = 21$ to 30,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 99, n^o. 1, p. 18–21, mai 1995. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X95000380>
- [111] A. Denker, W. Bohne, J. L. Campbell, P. Heide, T. Hopman, J. A. Maxwell, J. Opitz-Coutureau, J. Rauschenberg, J. Röhrich et E. Strub, “High-energy
-

- PIXE using very energetic protons : quantitative analysis and cross-sections,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 34, n°. 4, p. 376–380, juill. 2005. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.842>
- [112] A. C. Thompson, J. Kirz, D. T. Attwood, E. M. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, Y. Liu, A. L. Robinson, K. H. Underwood, K.-J. Kim, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. P. Williams et J. H. Scofield, “Center for X-ray Optics and Advanced light source, X-ray Data Booklet,” *Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, Berkeley, California 94720*, vol. Third edition, sept. 2009. [En ligne]. Disponible : <https://xdb.lbl.gov/>
- [113] A. Kahoul, B. Deghfel, A. Abdellatif et M. Nekkab, “New procedure calculation of K-shell ionization cross sections by proton impact,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 80, n°. 12, p. 1300–1311, déc. 2011. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X11002404>
- [114] “Arronax Nantes,” library Catalog : www.aronax-nantes.fr. [En ligne]. Disponible : <https://www.aronax-nantes.fr/>
- [115] Freddy Poirier, Guillaume Blain, Francois Bulteau-Harel, Massoud Fattahi, Xavier Goiziou, Ferid Haddad, Charbel Koumeir, Adrien Letaeron et Johan Vandenborre, “The Pulsing Chopper-Based System of the Arronax C70XP Cyclotron,” *Proceedings of the 10th International Particle Accelerator Conference (IPAC’19), Melbourne, Australia, 19-24 May 2019*, vol. TUPTS008, n°. 10, p. 1948–1950, juin 2019, iSBN : 9783954502080. [En ligne]. Disponible : <http://jacow.org/ipac2019/papers/tupts008.pdf>
- [116] W. Kleeven et S. Zaremba, “Définition de l’énergie des faisceaux extraits dans le cyclotron C70,” IBA, Interne, juin 2009.
- [117] “FASTER - Fast Acquisition System for nuclEAR Research.” [En ligne]. Disponible : <http://faster.in2p3.fr/>
- [118] E. Nigrón, “Isotopes radioactifs produits par voies non conventionnelles,” These de doctorat, Nantes, sept. 2019. [En ligne]. Disponible : <http://www.theses.fr/2019NANT4032>
- [119] R. Redus, “Charge Trapping in XR-100T-CdTe Cadmium Telluride Detectors Application Note – Amptek – X-Ray Detectors and Electronics,” 2007, library Catalog : www.amptek.com.

- [En ligne]. Disponible : <https://www.amptek.com/internal-products/charge-trapping-in-xr-100t-cdte-cadmium-telluride-detectors-application-note>
- [120] S. D. Sordo, L. Abbene, E. Caroli, A. M. Mancini, A. Zappettini et P. Ubertini, “Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications,” *Sensors (Basel, Switzerland)*, vol. 9, n^o. 5, p. 3491–3526, 2009.
- [121] J. Kemmer, “Improvement of detector fabrication by the planar process,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 226, n^o. 1, p. 89–93, sept. 1984. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168900284901736>
- [122] E. Gatti et P. Rehak, “Semiconductor drift chamber — An application of a novel charge transport scheme,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 225, n^o. 3, p. 608–614, sept. 1984. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167508784901133>
- [123] E. H. M. Heijne, “1980, a revolution in silicon detectors, from energy spectrometer to radiation imager : Some technical and historical details,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 591, n^o. 1, p. 6–13, juin 2008. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900208003902>
- [124] C. Guazzoni, “The first 25 years of silicon drift detectors : A personal view,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 624, n^o. 2, p. 247–254, déc. 2010. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900210011952>
- [125] F. Hartmann, “Silicon tracking detectors in high-energy physics,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 666, p. 25–46, févr. 2012. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900211020389>
- [126] F. Scholze, A. Longoni, C. Fiorini, L. Strüder, N. Meidinger, R. Hartmann, N. Kawahara et T. Shoji, “X-Ray Detectors and XRF Detection

- Channels,” dans *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, B. Beckhoff, h. B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell et H. Wolff, édit. Berlin, Heidelberg : Springer, 2006, p. 199–308. [En ligne]. Disponible : https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2_4
- [127] R. Alberti, C. Fiorini, A. Longoni et H. Soltau, “High-rate X-ray spectroscopy using a Silicon Drift Detector and a charge preamplifier,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 568, n°. 1, p. 106–111, nov. 2006. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900206010928>
- [128] P. Lechner, C. Fiorini, R. Hartmann, J. Kemmer, N. Krause, P. Leutenegger, A. Longoni, H. Soltau, D. Stötter, R. Stötter, L. Strüder et U. Weber, “Silicon drift detectors for high count rate X-ray spectroscopy at room temperature,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 458, n°. 1, p. 281–287, févr. 2001. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016890020000872X>
- [129] L. Strüder, P. Lechner et P. Leutenegger, “Silicon drift detector – the key to new experiments,” *The Science of Nature*, vol. 85, n°. 11, p. 539–543, nov. 1998. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1007/s001140050545>
- [130] P. Lechner, S. Eckbauer, R. Hartmann, S. Krisch, D. Hauff, R. Richter, H. Soltau, L. Strüder, C. Fiorini, E. Gatti, A. Longoni et M. Sampietro, “Silicon drift detectors for high resolution room temperature X-ray spectroscopy,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 377, n°. 2, p. 346–351, août 1996. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168900296002100>
- [131] “SXD30M-150-500-TO8 Silicon Drift Detector SDD.” [En ligne]. Disponible : <https://www.mirion.com/products/sxd30m-150-500-to8-silicon-drift-detector-sdd>
- [132] “DSA-LX Digital Signal Analyzer,” library Catalog : [www.mirion.com](https://www.mirion.com/products/dsa-lx-digital-signal-analyzer). [En ligne]. Disponible : <https://www.mirion.com/products/dsa-lx-digital-signal-analyzer>

- [133] “Laboratoire d’Etalons d’Activité | Accueil,” library Catalog : www.orano.group. [En ligne]. Disponible : <https://www.orano.group/lea/fr>
- [134] A. Kahoul, N. Kup Aylikci, V. Aylikci, B. Deghfel, Y. Kasri et M. Nekkab, “New procedure calculation of photon-induced $K\beta/K\alpha$ intensity ratios for elements 16S to 92U,” *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, vol. 7, n^o. 3, p. 346–362, juill. 2014. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1687850714000569>
- [135] B. P. Mohanty, P. Balouria, M. L. Garg, T. K. Nandi, V. K. Mittal et I. M. Govil, “Comparison of experimental and theoretical efficiency of HPGe X-ray detector,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 584, n^o. 1, p. 186–190, janv. 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900207021742>
- [136] H. R. Vega Carrillo, “Geometrical efficiency for a parallel disk source and detector,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 371, n^o. 3, p. 535–537, mars 1996. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168900295009981>
- [137] A. H. Jaffey, “Solid Angle Subtended by a Circular Aperture at Point and Spread Sources : Formulas and Some Tables,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 25, n^o. 4, p. 349–354, avr. 1954. [En ligne]. Disponible : <https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1771061>
- [138] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, D. S. Zucker et K. Olsen, “NIST Standard Reference Database 8 (XGAM) - XCOM : Photon Cross Sections Database,” oct. 2010, NIST, PML, Radiation Physics Division NBSIR 87-3597. [En ligne]. Disponible : <http://www.nist.gov/pml/data/xcom/index.cfm>
- [139] S. Seltzer et J. H. Hubbell, “Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients, NIST Standard Reference Database 126,” 1995. [En ligne]. Disponible : <http://www.nist.gov/pml/data/xraycoef/index.cfm>
- [140] “Fiji Is Just ImageJ.” [En ligne]. Disponible : <https://github.com/fiji>

- [141] H. Dembinski, P. Ongmongkolkul, C. Deil, D. M. Hurtado, H. Schreiner, M. Feickert, Andrew, C. Burr, J. Watson, F. Rost, A. Pearce, L. Geiger, B. M. Wiedemann, C. Gohlke, Gonzalo, J. Drotleff, J. Eschle, L. Neste, M. E. Gorelli, M. Baak, O. Zapata et Odidev, “iminuit,” août 2021. [En ligne]. Disponible : <https://zenodo.org/record/3949207>
- [142] F. V. Wald, “Applications of CdTe. A review,” *Revue de Physique Appliquée*, vol. 12, n^o. 2, p. 277–290, févr. 1977, publisher : Société Française de Physique. [En ligne]. Disponible : <http://dx.doi.org/10.1051/rphysap:01977001202027700>
- [143] L. Abbene et S. Del Sordo, “8.18 - CdTe Detectors,” dans *Comprehensive Biomedical Physics*, A. Brahme, édit. Oxford : Elsevier, janv. 2014, p. 285–314. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444536327006195>
- [144] “CdTe X-Ray – Gamma Ray Detector – Amptek – X-Ray Detectors and Electronics.” [En ligne]. Disponible : <https://www.amptek.com/products/x-ray-detectors/cdte-x-ray-and-gamma-ray-detectors/cdte-x-ray-and-gamma-ray-detector>
- [145] S. Miyajima, “Thin CdTe detector in diagnostic x-ray spectroscopy,” *Medical Physics*, vol. 30, n^o. 5, p. 771–777, 2003, _eprint : <https://aapm.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1118/1.1566388>. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1118/1.1566388>
- [146] C. G. Ryan, E. Clayton, W. L. Griffin, S. H. Sie et D. R. Cousens, “SNIP, a statistics-sensitive background treatment for the quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 34, n^o. 3, p. 396–402, sept. 1988. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X88900638>
- [147] M. Morháč et V. Matoušek, “Peak Clipping Algorithms for Background Estimation in Spectroscopic Data,” *Applied Spectroscopy*, vol. 62, n^o. 1, p. 91–106, janv. 2008. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1366/000370208783412762>
- [148] R. Shi, X. Tuo, H. Zheng, X. Yao, Y. Liu, F. Shi et J. Lu, “Step-approximation SNIP background-elimination algorithm for HPGe gamma spectra,” *Nuclear*

-
- Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 885, p. 60–66, mars 2018. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168900217314705>
- [149] “Goodfellow - Votre fournisseur international de matériaux.” [En ligne]. Disponible : <http://www.goodfellow.com/fr/>
- [150] A. Berinde, C. Deberth, I. Neamu, C. Protop, N. Scintei, V. Zoran, M. Dost et S. Rohl, “Relativistic effects in K-shell ionisation by 7-15 MeV proton bombardment on heavy elements,” *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics*, vol. 11, n°. 16, p. 2875–2887, août 1978. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1088%2F0022-3700%2F11%2F16%2F015>
- [151] K. Sera, K. Ishii, M. Kamiya, A. Kuwako et S. Morita, “K-shell ionization of Al and Cu for 0.5–40-MeV-proton bombardment,” *Physical Review A*, vol. 21, n°. 5, p. 1412–1418, mai 1980. [En ligne]. Disponible : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.21.1412>
- [152] W. D. Ramsay, M. S. A. L. Al-Ghazi, J. Birchall et J. S. C. McKee, “Atomic K-shell ionization induced by 20–50 MeV protons,” *Physics Letters A*, vol. 69, n°. 4, p. 258–260, déc. 1978. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960178901792>
- [153] A. Kahoul, M. Nekkab et B. Deghfel, “SEMI-empirical and empirical formulas for calculation of K-shell ionization cross sections by proton impact : a comparison,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 37, n°. 5, p. 536–543, 2008. [En ligne]. Disponible : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.1084>
- [154] —, “Empirical K-shell ionization cross-sections of elements from 4Be to 92U by proton impact,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, n°. 23, p. 4969–4975, déc. 2008. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X08010343>
- [155] M. Castelle, P. Dillmann, E. Vega, C. Blanc-Riehl, A. Vilain, P. Chastang et E. Anheim, “Seal the deal : An extensive study of European historical copper-based seal matrices using a multimodal protocol,” *Journal of Archaeological Science*, vol. 113, p. 105061, janv. 2020. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0305440319301487>
-

- [156] T. Lam et E. Vicenzi, “Elemental Mapping of Jade by pXRF and SEM-based Micro-XRF : A Comparative Study,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 27, n°. S1, p. 2556–2558, août 2021, publisher : Cambridge University Press. [En ligne]. Disponible : <https://www.cambridge.org/core/journals/microscopy-and-microanalysis/article/elemental-mapping-of-jade-by-pxrf-and-sem-based-microxrf-a-comparative-study/4EE3F8F3F3F0051EF30F7287BCFA0DF9>
- [157] A. Shugar, “Advancements in portable and lab based XRF instrumentation for analysis in cultural heritage : A change in perspective,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 27, n°. S1, p. 2552–2553, août 2021, publisher : Cambridge University Press. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/10.1017/S1431927621009077>
- [158] F. J. Ager, M. A. Respaldiza, S. Scrivano, I. Ortega-Feliu, A. Kriznar et B. Gómez-Tubío, “Cultural heritage science at CNA (seville, Spain) : Applications of XRF and IBA techniques to art and archaeological objects.” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 167, p. 108324, févr. 2020. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X18312659>
- [159] M. Vadrucchi, A. Mazzinghi, A. Gorghinian, L. Picardi, C. Ronsivalle, C. Ruberto et M. Chiari, “Analysis of Roman Imperial coins by combined PIXE, HE-PIXE and μ -XRF,” *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 143, p. 35–40, janv. 2019. [En ligne]. Disponible : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969804318301180>
- [160] M. Pearce, “The Curse of the pXRF : the Negative Consequences of the Popularity of Handheld XRF Analysis of Copper-Based Metal Artefacts,” *Metalla*, vol. 24, n°. 2, juill. 2019, publisher : Deutsches Bergbau-Museum Bochum. [En ligne]. Disponible : <https://nottingham-repository.worktribe.com/output/2452725>
- [161] L. Bonizzoni, A. Maloni et M. Milazzo, “Evaluation of effects of irregular shape on quantitative XRF analysis of metal objects,” *X-Ray Spectrometry*, vol. 35, n°. 6, p. 390–399, 2006, _eprint : <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/xrs.926>. [En ligne]. Disponible : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/xrs.926>

- [162] Emmanuel Le Roy Ladurie, Denis Richet, Adon Gordus et Jeanne Gordus, “Le Potosi et la physique nucléaire,” *Annales. Histoire, Sciences Sociales*, vol. 27, n° 6, p. 1235–1256, déc. 1972. [En ligne]. Disponible : https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0395264900158676/type/journal_article
- [163] “ADéMAT 2 – Analyse et description des matrices de sceaux du Moyen Âge – Fondation des Sciences du Patrimoine.” [En ligne]. Disponible : <http://www.sciences-patrimoine.org/projet/ademat-2/>
- [164] “ADeMat 3 – Analyse et description des matrices de sceaux du Moyen Âge – Fondation des Sciences du Patrimoine.” [En ligne]. Disponible : <http://www.sciences-patrimoine.org/projet/ademat-3-analyse-et-description-des-matrices-de-sceaux-du-moyen-age/>
- [165] “Base numérique des sceaux conservés en France | SIGILLA.” [En ligne]. Disponible : <http://www.sigilla.org/>
- [166] Gildas Salaün, “La Monnaie nantaise, le commerce espagnol et l’argent américain,” *Bulletin de la Société Archéologique et Historique de Nantes et de Loire-Atlantique*, n° 156, p. 315–356, 2021.
- [167] —, “Potosí, l’argent du Nouveau Monde,” *Monnaie Magazine*, vol. [Monnaies Royales], n° 222, p. 50–55, déc. 2019.
- [168] E. Le Roy Ladurie, J.-N. Barrandon, B. Collin, M. Guerra et C. Morrisson, “Sur les traces de l’argent du Potosí,” *Annales*, vol. 45, n° 2, p. 483–505, 1990, publisher : Persée - Portail des revues scientifiques en SHS. [En ligne]. Disponible : https://www.persee.fr/doc/ahess_0395-2649_1990_num_45_2_278849
- [169] C. Koumeir, F. Haddad, V. Metivier, N. Servagent et N. Michel, “A new facility for High energy PIXE at the ARRONAX Facility,” *arXiv :1011.4057 [nucl-ex]*, nov. 2010, arXiv : 1011.4057. [En ligne]. Disponible : <http://arxiv.org/abs/1011.4057>
- [170] Julien Chevet et Wiliam Viacroze, “Analyse par fluorescence X des matrices sigillaires des collections du Musée Dobrée,” Polytech Nantes - Université de Nantes, Rapport de stage, 2021.
- [171] Gildas Salaün, “Côme Ménard (1553-1604), maître orfèvre et graveur à la Monnaie de Nantes,” *Bulletin de la Société Archéologique et Historique de Nantes et de Loire-Atlantique*, n° 155, p. 115–140, 2020.

-
- [172] P. Misaelides et H. Münzel, “Excitation functions for ^3He - and α -induced reactions with ^{107}Ag and ^{109}Ag ,” *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 42, n^o. 7, p. 937–948, janv. 1980. [En ligne]. Disponible : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022190280803794>

Titre : Mesures de sections efficaces d'ionisation et analyses d'objets du patrimoine avec des faisceaux d'ions légers aux énergies des accélérateurs médicaux

Mot clés : Analyse par faisceau d'ions, PIXE à haute énergie, accélérateurs médicaux, sections efficace d'ionisation, objets du patrimoine, analyse élémentaire

Résumé : Le développement de la proton-thérapie et des cyclotrons de production de radio-isotopes pour la médecine permet d'ouvrir aux techniques d'analyse par faisceaux d'ions une multitude d'accélérateurs de plusieurs dizaines de MeV. La méthode PIXE à haute énergie est développée au cyclotron ARRONAX avec des faisceaux de protons, mais aussi de particules alpha à des énergies pouvant atteindre 70 MeV. L'utilisation d'un faisceau de haute énergie permet l'analyse d'objet épais et de limiter l'aspect d'endommagement pour les objets minces. Dans un premier temps, des mesures de sections efficaces d'ionisation ont été réalisées. Elles

ont permis de valider le modèle RECPSSR pour les éléments avec un numéro atomique $Z \geq 42$ et d'optimiser une fonction d'ajustement pour les éléments dont les valeurs sont mal reproduites par le modèle. Dans un second temps, deux applications de la méthode PIXE à haute énergie ont été réalisées sur les collections du Musée Dobrée à Nantes. L'une des études a concerné l'analyse de matrices de sceaux afin de déterminer leur composition et de pouvoir ensuite les classifier. L'autre étude était sur des pièces d'argent lourdes du XVI^e siècle, où l'objectif était de retrouver les éléments traces (Or et Indium) permettant de retracer la provenance du minerai d'argent.

Title: Measurements of ionization cross sections and analysis of heritage objects with light ion beams at medical accelerator energies

Keywords: Ion beam analysis, High energy PIXE, medical cyclotron facilities, protons, K-shell ionisation cross section, heritage objects, elemental analysis

Abstract: The development of proton therapy and cyclotrons for the production of radioisotopes for medicine has opened up a multitude of high-energy accelerators for ion beam analysis techniques. The high-energy PIXE method is developed at the ARRONAX cyclotron with proton beams, but also alpha particles at energies up to 70 MeV. The use of a high-energy beam allows the analysis of thick objects while limiting the damage aspect. Firstly, measurements of ionisation cross sections were carried out. They allowed to validate the RECPSSR model for elements with

an atomic number $Z \geq 42$ and to optimise a fitting function for elements whose values are poorly reproduced by the model. In a second phase, two applications of the PIXE method at high energy were carried out on the collections of the Dobrée Museum in Nantes. One of the studies concerned the analysis of seal matrices in order to determine their composition and to be able to classify them. The other study was on heavy silver coins from the 16th century, where the objective was to find the trace elements (Gold and Indium) allowing the provenance of the silver ore to be traced.