



**HAL**  
open science

## **Emissions X K du manganèse: comparaison entre les spectres du métal et d'une source de $^{55}\text{Fe}$**

Christiane Bonnelle, Philippe Jonnard, Marie-Martine Bé, Marie-Christine Lépy

► **To cite this version:**

Christiane Bonnelle, Philippe Jonnard, Marie-Martine Bé, Marie-Christine Lépy. Emissions X K du manganèse: comparaison entre les spectres du métal et d'une source de  $^{55}\text{Fe}$ . Bulletin du Bureau National de Métrologie, 2001, pp.7-16. hal-01125727

**HAL Id: hal-01125727**

**<https://hal.science/hal-01125727>**

Submitted on 6 Mar 2015

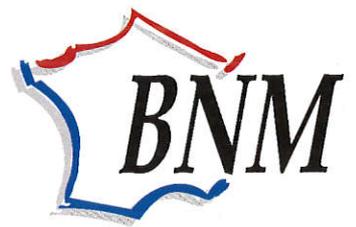
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Volume 2001-2  
n° 120

ISSN. 0982-2232

*bulletin du*  
**BUREAU NATIONAL DE METROLOGIE**



Banc d'étalonnage  
en débitmétrie massique  
des gaz du BNM-LNE

# Emissions X K du manganèse : comparaison entre les spectres du métal et d'une source de $^{55}\text{Fe}$

Christiane BONNELLE\*, Philippe JONNARD\*, Marie-Martine BÉ\*\*, Marie-Christine LÉPY\*\*

## Résumé

Les spectres XK du manganèse, émis par le métal et par une source de  $^{55}\text{Fe}$ , ont été analysés et les caractéristiques - énergie, forme et intensité - des émissions  $K\alpha$  et  $K\beta$  ainsi que le rapport  $K\beta / K\alpha$  ont été déterminés. Un bon accord est obtenu entre ces données expérimentales et les résultats des calculs MCDF que nous avons effectués pour l'atome et l'ion libre. Ainsi, nos calculs reproduisent bien la forme des émissions, la valeur des rapports d'intensité et l'évolution du spectre en fonction du nombre d'électrons 3d, donc du degré d'oxydation du manganèse. Il ressort de cette étude que, pour les éléments de transition, les émissions qui prennent place entre niveaux de cœur dépendent essentiellement de l'interaction entre la lacune de cœur et la sous-couche d et sont bien décrites à l'aide d'un modèle atomique.

## Abstract

*The Mn K x-ray emission spectra in metal and  $^{55}\text{Fe}$  source have been analyzed and energies, shapes and intensities of the  $K\alpha$  and  $K\beta$  emissions as well as  $K\beta / K\alpha$  ratio have been determined. A good agreement is obtained between the experimental data and the simulated spectra from MCDF calculations for the free atom and ions. Then, the shape and the intensity ratio of the emissions and their variation as a function of the 3d electron number, i.e. of the Mn oxydation number, are well described from the calculations. It is deduced that, for the*

\* Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, UMR 7614 Université Pierre et Marie Curie, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 PARIS cedex 05, France, cbon@ccr.jussieu.fr.

\*\* Laboratoire National Henri Becquerel (BNM-LNHB), CEA / Saclay, 91191 GIF-SUR-YVETTE cedex, France.

*transition elements, the emissions between inner shells essentially depend on the interaction of the inner hole with the d sub-shell and are well described with the help of an atomic model.*

## 1. Introduction

Les spectres X émis par des radioéléments à la suite de leur désintégration par capture électronique sont utilisés pour étalonner les détecteurs dans le domaine des basses (< 10 keV) et très basses énergies (< 1 keV). Le  $^{55}\text{Fe}$  est l'un des radionucléides les plus utilisés et les photons X résultant de sa désintégration (rayonnement XK et XL du manganèse respectivement dans les gammes allant de 5,9 keV à 6,5 keV et de 0,55 keV à 0,7 keV) constituent pour beaucoup d'utilisateurs la seule source X de référence à basse énergie. Pour permettre un bon étalonnage, il est nécessaire de connaître avec exactitude les positions en énergie et les intensités des raies X. Les intensités peuvent être déterminées à partir des probabilités de capture électronique, des rendements de fluorescence et du rapport d'intensité  $K\beta / K\alpha$ . Ces données sont généralement obtenues à partir de calculs théoriques qu'il est important de vérifier expérimentalement. Ainsi, la détermination du rapport  $K\beta / K\alpha$  a fait l'objet, au cours de ces dernières années, de nombreuses études théoriques et expérimentales, [1] et [2], qui

suggèrent une dépendance de ce rapport avec l'environnement chimique de l'élément, [3] et [4].

Par ailleurs, l'étalonnage d'un détecteur de référence requiert de bien identifier tous les pics présents dans le spectre, les pics principaux aussi bien que les pics de faible intensité résultant de phénomènes secondaires, et d'en connaître la forme. C'est l'ensemble de ces données qui permet de déterminer les intensités des émissions d'autres radionucléides.

Pour répondre à ces questions, nous avons effectué l'analyse à haute résolution des spectres XK du manganèse émis par le métal et par une source de  $^{55}\text{Fe}$ . Nous avons simulé théoriquement puis observé les spectres, ce qui nous a permis d'identifier les différentes émissions. Nous avons déterminé le rapport  $K\beta / K\alpha$  et évalué l'incertitude de cette détermination. Nous avons mis en évidence les différences qui existent entre les spectres du métal et ceux de la source. Elles sont discutées en liaison avec le degré d'oxydation du fer, donc du manganèse, de la source.

## 2. Préparation d'une source électrodéposée de $^{55}\text{Fe}$

Le radionucléide a été réceptionné sous forme d'une solution de couleur jaune clair de chlorure de fer (HCl 0,5 M). Selon les données du fournisseur, son activité spécifique en  $^{55}\text{Fe}$  est de 2,96 TBq/g et son impureté radio chimique ( $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ) est inférieure à 0,000 1 %. A une activité de 1 GBq correspond donc une masse de fer élémentaire voisine de 350  $\mu\text{g}$ .

Une source d'environ 1 GBq a été préparée par la méthode d'électrodéposition sur un support en acier inoxydable de 25 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur. Le diamètre du dépôt actif de la source est de 13 mm.

La cellule électrochimique utilisée pour la préparation de la source comprend un diaphragme massif en téflon, serré contre le support de la source par un écrou concentrique circulaire pour en garantir l'étanchéité. L'électrodéposition cathodique du  $^{55}\text{Fe}$  s'effectue dans un milieu oxalate (5 ml d'une solution d'oxalate d'ammonium 0,3 M à pH 1,3, le pH étant ajusté par ajout d'HCl). Avec un courant de 30 mA, la durée d'électrodéposition a été de 150 min. Dans ces conditions (acidité relativement forte, présence d'un agent complexant), le dépôt de  $^{55}\text{Fe}$  s'effectue sous forme d'un film métallique compact.

L'activité de la source a été mesurée à l'aide d'un détecteur Si(Li) ; elle est égale à  $(1,07 \pm 0,05)$  GBq, ce

qui correspond à un rendement d'électrodéposition voisin de 96 %.

## 3. Expérience

Les spectres ont été enregistrés à l'aide d'un appareillage polyvalent (IRIS) comportant une chambre de préparation, un compartiment source et un spectromètre à rayons X, l'ensemble maintenu sous une pression inférieure à  $10^{-6}$  Pa. L'appareillage et ses performances ont été décrits dans la référence bibliographique [5]. Rappelons que la cible est introduite dans le compartiment source, soit directement, soit par l'intermédiaire de la chambre de préparation. Elle est fixée sur un support refroidi par une circulation d'eau. Des plaques de manganèse (Alfa Aesar 99,9 %) de 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont utilisées pour les spectres du métal. Une surface utile d'environ 1  $\text{cm}^2$  est bombardée par un faisceau d'électrons, produit par un canon de type Pierce. Le rayonnement X émis est analysé en longueur d'onde à l'aide d'un cristal courbé sous un rayon de 50 cm, utilisé dans la géométrie Johann. Le détecteur est un compteur à flux gazeux ( $\text{Ar-CH}_4$ ), fonctionnant dans le domaine de Geiger.

Le système mécanique du spectromètre permet d'atteindre une résolution relative en énergie de l'ordre de  $10^{-4}$  dans le plan de focalisation. Trois cristaux monochromateurs ont été utilisés, deux tailles de quartz, 11 $\bar{2}$ 0 et 0001, et LiF 200. La résolution spectrale varie fortement selon le cristal. Nous l'avons déterminée à partir du doublet  $K\alpha$  du métal. Avec le quartz 11 $\bar{2}$ 0, utilisé en deuxième ordre de réflexion, et une fente de sortie du spectromètre de 50  $\mu\text{m}$ , la résolution  $\Delta E/E$  est meilleure que  $5 \cdot 10^{-4}$  ; ces conditions n'ont été utilisées que pour l'émission  $K\alpha$  du métal ; elles correspondent à la "haute résolution". Avec le quartz 0001 et LiF, utilisés au premier ordre, et une fente de 100  $\mu\text{m}$ , la résolution est d'environ  $10^{-3}$ . De ces deux cristaux, c'est LiF qui a le plus grand pouvoir réflecteur. Nous l'avons utilisé avec une fente de 150  $\mu\text{m}$  ( $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-3}$ ) pour l'analyse des raies de faible intensité ; ce sont les conditions de « basse résolution » et « grande luminosité ».

### 3.1. Spectres du métal

Quelles que soient les conditions expérimentales, aucune émission n'a été observée vers les petites énergies des émissions principales  $K\alpha_{1,2}$  et  $K\beta_{1,3}$ . Par contre, des transitions de faible intensité ont été observées vers les grandes énergies de  $K\alpha_{1,2}$  et de  $K\beta_{1,3}$  parmi lesquelles la raie  $K\beta_5$  [6].

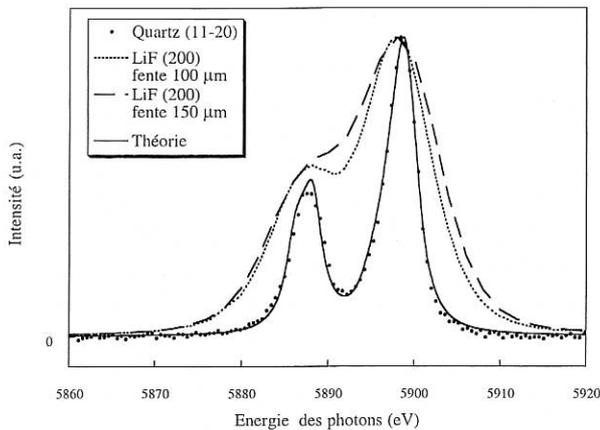


Fig.1. - Emission Mn K $\alpha$  du métal à différentes résolutions ; comparaison avec le spectre simulé.

Les émissions K $\alpha$  observées à haute et basse résolution sont portées figure 1 après soustraction du fond continu dû à l'émission du rayonnement de freinage. Celui-ci est obtenu en enregistrant le spectre émis par une cible de numéro atomique voisin du manganèse (Ti), n'émettant aucune raie discrète dans le domaine spectral considéré. Dans le spectre à haute résolution, les raies K $\alpha_1$  et K $\alpha_2$  sont bien séparées et de forme quasi symétrique. La comparaison avec le spectre simulé sera discutée au paragraphe 5. Dans le spectre à grande luminosité, des structures sont observables vers les grandes énergies des raies K $\alpha_{1,2}$ .

La raie K $\alpha_{1,3}$  est environ dix fois moins intense que l'émission K $\alpha$ . Elle présente une forte asymétrie vers les petites énergies de photons. Nous discuterons sa forme dans les prochains paragraphes.

### 3.2. Spectre de la cible de $^{55}\text{Fe}$

Etant donné la faible intensité émise par la cible de  $^{55}\text{Fe}$ , le spectre n'a été observé qu'à basse résolution.

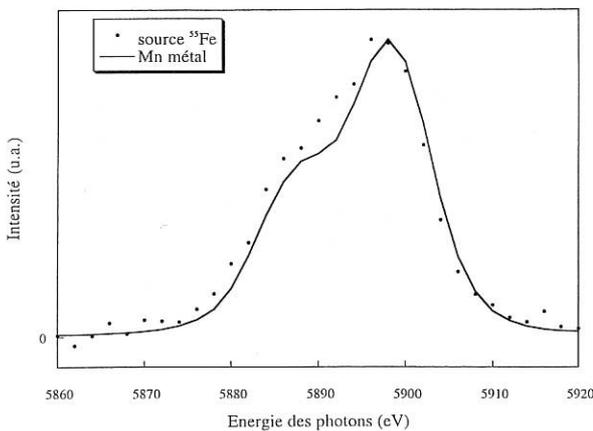


Fig.2. - Emissions Mn K $\alpha$  du métal et de la source de  $^{55}\text{Fe}$  : basse résolution.

Nous comparons en figure 2 les émissions K $\alpha$  de Mn pur et de  $^{55}\text{Fe}$ , obtenues avec LiF. On constate un déplacement vers les petites énergies, c'est-à-dire dans le sens attendu lorsque le degré d'oxydation de Mn augmente (voir paragraphe 4). Le déplacement est de  $(-0,7 \pm 0,2)$  eV. La forme des émissions reste la même pour les deux matériaux.

Les émissions K $\beta$  sont portées comparativement figure 3. On constate pour la cible de  $^{55}\text{Fe}$  par rapport au métal, un élargissement de l'émission, un déplacement de  $(+1,0 \pm 0,3)$  eV vers les grandes énergies et une augmentation de l'asymétrie vers les basses énergies. D'après les prévisions théoriques (voir paragraphe 4), ces modifications traduisent une augmentation du degré d'oxydation de Mn, en accord avec nos observations pour K $\alpha$ .

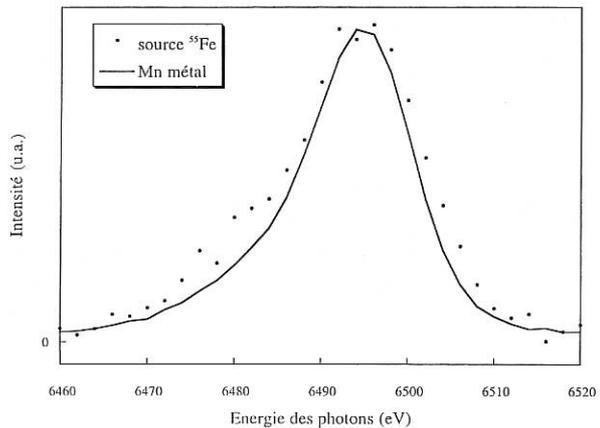


Fig.3. - Emissions Mn K $\beta$  du métal et de la source de  $^{55}\text{Fe}$  : basse résolution.

### 3.3. Mesure du rapport K $\beta$ / K $\alpha$

Les mesures doivent être effectuées dans des conditions géométriques telles qu'à intensité émise égale, l'intensité arrivant sur le détecteur soit la même, quelque soit l'angle de Bragg, donc l'énergie de la transition. Cette condition n'est satisfaite que dans le plan de focalisation. Nous avons diaphragmé en hauteur la fente du détecteur, en nous assurant que la hauteur analysée est symétrique par rapport au plan de focalisation.

Le domaine spectral est relativement étendu, de l'ordre de 1 000 eV. Différents paramètres, dont dépendent les mesures d'intensité, varient avec l'énergie du rayonnement. Ce sont :

- la réflectivité du cristal : elle augmente avec l'énergie du rayonnement excepté dans les régions d'anomalie. Pour LiF, elle augmente continuellement. Il a été tenu compte de cette variation.

L'imprécision avec laquelle est connu ce paramètre entraîne une incertitude de  $5 \cdot 10^{-4}$  sur le rapport  $K\beta / K\alpha$  ;

- l'autoabsorption du rayonnement émis dans la cible : elle est continue dans le domaine considéré et introduit une incertitude de  $2 \cdot 10^{-4}$  sur  $K\beta / K\alpha$  ;
- la réponse du compteur, c'est-à-dire l'absorption par le gaz et la transparence de la fenêtre. Ce terme décroît lorsque l'énergie croît. Il entraîne une incertitude de  $1,5 \cdot 10^{-3}$ .

Les spectres ont été corrigés afin de tenir compte de la variation continue de ces trois paramètres dans le domaine spectral d'analyse.

L'intensité de chaque transition,  $K\alpha$  ou  $K\beta$  est déterminée à partir de la mesure des surfaces. Celle-ci est effectuée par une méthode d'intégration et prend en compte les satellites. Dans le cas du métal, de nombreuses déterminations ont été effectuées en variant les conditions de dépouillement, c'est-à-dire la méthode de soustraction du fond et la largeur du domaine d'intégration. Si les mêmes conditions sont utilisées pour les deux émissions, l'incertitude sur le rapport  $K\beta / K\alpha$  est inférieure à 0,7 %. Compte tenu de la précision avec laquelle sont connus les paramètres correctifs et sont effectuées les mesures, l'incertitude sur la détermination du rapport d'intensité dépend principalement de la géométrie de l'analyse, telle qu'elle a été définie ci-dessus.

### 3.3.1. Mn métal

Les spectres ont été enregistrés dans des conditions de résolution variées. Toutefois l'essentiel des mesures a été fait à partir des spectres obtenus avec LiF puisque ce cristal est le seul qui permet l'observation de l'émission  $^{55}\text{Fe } K\beta$ . La hauteur du spectre a été diaphragmée à 4 mm. Nous obtenons

$$K\beta / K\alpha = 0,134 (0,004).$$

Cette valeur sera comparée au paragraphe 5 à la valeur théorique obtenue pour la configuration  $d^6s^1$ .

### 3.3.2. Cible de $^{55}\text{Fe}$

Bénéficiant des nombreuses expériences faites préalablement pour le métal, nous avons effectué les mesures pour la cible de  $^{55}\text{Fe}$  dans des conditions analogues à celles choisies pour le métal. Nous obtenons

$$K\beta / K\alpha = 0,14 (0,01).$$

L'incertitude est plus grande que celle donnée pour le métal par suite de la faible intensité émise par la source.

## 4. Simulation des spectres

Dans le métal, la configuration du manganèse est proche de  $3d^64s^1$ . Dans les composés, le nombre d'électrons  $d$  (noté  $m$ ) est le plus souvent 5 ou 4. L'énergie d'un état quantique comportant une lacune dans une sous-couche de cœur dépend de la configuration de valence. Elle varie donc avec le nombre d'électrons  $3d$ . Il en est de même des émissions  $X$ . Afin de mettre en évidence le rôle du degré d'oxydation du manganèse sur les spectres, les calculs ont été effectués pour différentes valeurs de  $m$ . Par ailleurs, l'interaction entre la sous-couche ouverte  $3d$  et une lacune dans une sous-couche interne produit une forte démultiplication des états. Celle-ci varie avec le nombre d'électrons  $3d$ , donc avec l'état d'oxydation du manganèse dans l'échantillon.

Les énergies des niveaux du manganèse ainsi que les énergies et les probabilités de transition des raies  $K$  dans l'atome une fois (raie principale) et deux fois (raie satellite) ionisé ont été calculées pour différentes valeurs de  $m$ . Les domaines d'énergie des transitions dues à l'émission simultanée d'un photon et d'un électron (processus Auger radiatif) ont été déterminés. Prenant en compte l'ensemble des émissions  $K$ , nous en avons déduit le rapport  $K\beta / K\alpha$  et la précision de ce résultat est discuté.

Nous avons utilisé un code MCDF (Multi-Configuration Dirac-Fock) qui permet le calcul *ab-initio* des énergies, des fonctions d'onde et des probabilités de transition radiatives et non radiatives d'atomes ou d'ions libres possédant plusieurs couches ouvertes [7]. L'énergie moyenne d'une configuration est le barycentre de tous les niveaux- $J$  de la configuration ; elle est obtenue en faisant la moyenne des énergies des niveaux- $J$  pondérées par le poids statistique du niveau, soit  $2J+1$ . Les éléments de matrice des transitions radiatives sont calculés en utilisant, soit l'opérateur « longueur » (jauge de Babushkin), soit l'opérateur « vitesse » (jauge de Coulomb). Lors du calcul d'une transition, les configurations initiale et finale sont prises en compte de deux manières différentes. Dans un premier mode de calcul (noté A), les configurations sont pondérées proportionnellement à leur poids statistique, ce qui revient à leur donner un poids différent. Dans un deuxième mode de calcul (noté B), nous construisons l'état de transition défini par Slater, ce qui revient à donner le même poids aux deux configurations et à prendre partiellement en compte les corrélations.

### 4.1. Calcul des niveaux d'énergie de Mn

Les énergies des configurations comportant une lacune  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s$  ou  $3p$  ont été déterminés

Tableau 1

Energies des niveaux de cœur du manganèse en eV ;  $\Delta$  est la différence des énergies calculées pour deux configurations successives.

	1s <sup>1</sup>	$\Delta$ 1s	2s <sup>1</sup>	$\Delta$ 2s	2p <sub>1/2</sub> <sup>1</sup>	$\Delta$ 2p <sub>1/2</sub>	2p <sub>3/2</sub> <sup>5</sup>	$\Delta$ 2p <sub>3/2</sub>	3s <sup>1</sup>	$\Delta$ 3s	3p <sup>5</sup>	$\Delta$ 3p
d <sup>6</sup>	6 553,0		784,4		656,0		644,8		105,5		67,3	
d <sup>5</sup>	6 574,9	21,9	807,1	22,7	680,0	24,0	668,4	23,6	126,1	20,6	87,7	20,4
d <sup>4</sup>	6 594,2	19,3	827,3	20,3	700,7	20,7	688,9	20,5	143,4	17,3	104,5	16,8
d <sup>3</sup>	6 617,7	23,5	851,6	24,3	725,6	25,0	713,9	25,0	163,7	20,3	124,2	19,7
d <sup>2</sup>	6 643,8	26,1	878,6	27,0	752,5	26,9	741,2	27,3	185,6	21,9	145,5	21,3
d <sup>1</sup>	6 672,5	28,7	908,1	29,5	782,4	29,9	771,4	30,2	208,9	23,3	168,1	22,6

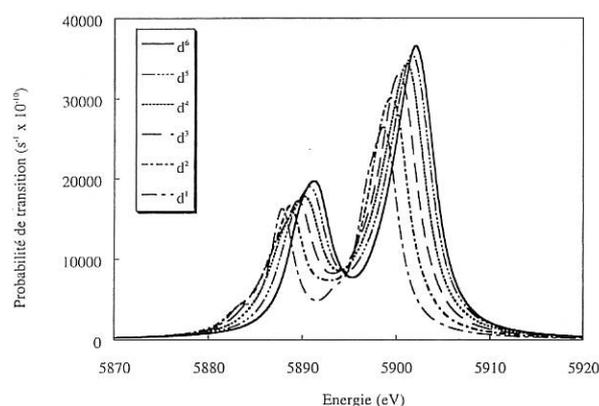
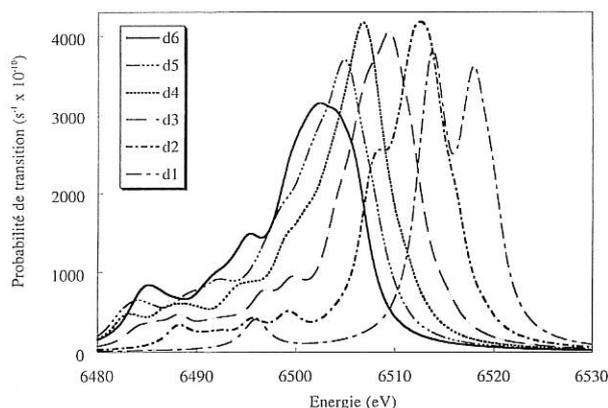
pour  $m$  variant de 6 à 1 (voir tableau 1). Pour cela, les énergies de tous les niveaux- $J$  de chaque configuration (Ar)<sup>-1</sup>3d <sup>$m$</sup>  ont été calculées et l'énergie moyenne de chaque configuration en a été déduite.

Les différences d'énergie  $\Delta = E(d^m) - E(d^{m+1})$  sont portées dans le tableau 1. Pour 1s, 2s et 2p, elles diffèrent peu entre elles. La variation de l'énergie des émissions  $K\alpha_{1,2}$  avec le degré d'oxydation est donc faible. Par contre, les différences obtenues pour 3s et 3p sont plus faibles que celles calculées pour 1s. L'émission  $K\beta$  dépend donc plus fortement de  $m$  que les émissions  $K\alpha_{1,2}$ , comme on pouvait s'y attendre car le recouvrement 3p-3d est plus grand que le recouvrement 2p-3d.

#### 4.2. Simulation des émissions Mn $K\alpha_{1,2}$ et $K\beta_{1,3}$

Pour chaque émission, nous calculons les énergies et les probabilités de toutes les transitions possibles entre les états initial et final. Compte tenu de la forte démultiplication, le nombre de raies est très élevé; il est de 7 426 pour  $K\alpha_{1,2}$  dans d<sup>5</sup>. Chaque raie est représentée par une courbe de Lorentz de surface unité, centrée à l'énergie de la transition, de hauteur égale à sa probabilité et de largeur égale à la somme des largeurs intrinsèques de chaque niveau. L'émission est simulée en faisant la somme de toutes les raies, chacune pondérée par le poids statistique de son niveau- $J$  initial [8].

Les émissions  $K\alpha_{1,2}$  et  $K\beta_{1,3}$  sont présentées figures 4 et 5 en fonction de l'énergie pour  $m$  variant de 6 à 1. Les émissions  $K\alpha_{1,2}$  se déplacent vers les petites énergies lorsque  $m$  diminue. Elles sont peu structurées, quasi symétriques et leur forme ne varie pratiquement pas avec  $m$ . Par contre, l'émission  $K\beta_{1,3}$  se déplace vers les grandes énergies ; elle est fortement asymétrique,

Fig.4. - Simulation de Mn  $K\alpha$  en fonction de  $m$ .Fig.5. - Simulation de Mn  $K\beta$  en fonction de  $m$ .

très étalée vers les petites énergies et les structures présentes dans ce domaine spectral varient avec  $m$ . La forme de l'émission  $K\beta_{1,3}$  dépend du degré d'oxydation.

La probabilité d'une émission est égale à la somme

pondérée des probabilités  $P$  de toutes les raies, soit

$$\frac{\sum (2J+1)P}{\sum (2J+1)}$$

. Les probabilités des émissions dipolaires  $K\alpha_{1,2}$  et  $K\beta_{1,3}$  ont été déterminées pour  $m$  variant de 6 à 1 (voir tableau 2). L'émission quadrupolaire  $K\beta_5$  a été simulée pour  $m$  égal à 6. Le rapport  $K\beta_5 / K\beta_{1,3}$  est de l'ordre de  $0,5 \cdot 10^{-4}$ . Contrairement aux émissions  $K\alpha_{1,2}$  et  $K\beta_{1,3}$  qui prennent place entre niveaux de cœur et sont bien décrites dans un modèle atomique, l'émission  $K\beta_5$  (3d-1s) de Mn métal, qui met en jeu les électrons de valence 3d, ne peut pas être décrite correctement dans ce modèle (voir paragraphe 5).

Tableau 2

Probabilités des émissions dipolaires Mn K  $\times 10^{-10}$ .

	$K\alpha_{1,2}$	$K\beta_{1,3}$	$K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$
d <sup>6</sup>	47 213	5 801	0,122 9
d <sup>5</sup>	47 187	5 972	0,126 6
d <sup>4</sup>	47 164	6 195	0,131 3
d <sup>3</sup>	47 150	6 460	0,137 0
d <sup>2</sup>	47 148	6 760	0,143 4
d <sup>1</sup>	47 163	7 091	0,150 3

### 4.3. Satellites K de double ionisation

Les énergies des satellites de  $K\alpha_{1,2}$ , qui correspondent aux transitions en présence d'une lacune supplémentaire en 1s, 2s, 2p, 3s ou 3p, ont été calculées pour  $m$  variant de 6 à 1. L'énergie de la raie la plus intense est indiquée tableau 3 comparativement à celles des émissions  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Les satellites sont situées vers les grandes énergies de  $K\alpha_{1,2}$ , à une distance d'autant plus grande que la lacune supplémentaire est plus profonde. Par suite de la présence d'une couche ouverte supplémentaire, la démultiplication est beaucoup plus forte pour les satellites que pour  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  et le nombre de raies beaucoup plus élevé, 227 760 pour le satellite de  $K\alpha_{1,2}$  émis dans d<sup>5</sup> en présence d'une lacune supplémentaire en 3p. La forme des satellites est donc différente de celle des émissions principales. La différence la plus marquée est observée lorsque la lacune supplémentaire est en 2p car l'interaction entre deux trous présents dans une même sous-couche de cœur est particulièrement forte.

Les satellites de  $K\beta_{1,3}$ , qui correspondent aux transitions en présence d'une lacune supplémentaire en 2s, 2p, 3s ou 3p ont été simulées pour  $m$  variant de 6 à 4. Etant donné leur grande asymétrie, l'énergie de la transition la plus intense ne correspond pas à la position moyenne de l'émission. Elles n'ont pas été tabulées.

Les probabilités d'émission des satellites ont été déterminées en procédant de la même manière que pour les émissions principales  $K\alpha_{1,2}$  et  $K\beta_{1,3}$ . Elles sont indiquées dans le tableau 4. Elles varient avec la lacune sup-

Tableau 3

Energies des émissions Mn K $\alpha$  en eV ; E.I. désigne les lacunes de cœur présentes à l'état initial.

E.I.	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	Satellites de double ionisation				
	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 3p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 3s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 2s <sup>1</sup>	1s <sup>0</sup>
d <sup>6</sup>	5 891,2	5 902,1	5 911,6	5 909,7	5 931,4	5 932,2	6 166,9
d <sup>5</sup>	5 890,7	5 901,6	5 911,0	5 909,0	5 930,7	5 931,4	6 166,2
d <sup>4</sup>	5 890,2	5 901,1	5 910,4	5 908,3	5 929,9	5 930,7	6 165,4
d <sup>3</sup>	5 889,5	5 900,2	5 909,9	5 907,6	5 929,2	5 930,0	6 165,1
d <sup>2</sup>	5 888,7	5 899,5	5 909,3	5 907,0	5 928,5	5 929,2	6 163,9
d <sup>1</sup>	5 887,8	5 898,6	5 908,8	5 906,3	5 927,9	5 928,6	6 163,2
d <sup>0</sup>	5 886,8	5 897,0	5 908,3	5 905,8	5 927,4	5 928,1	6 162,6

Tableau 4

Probabilités des émissions dipolaires Mn ( $\times 10^{-10}$ ) ;  
E.I. désigne les lacunes de cœur présentes à l'état initial.

	K $\alpha_{1,2}$	Satellites de double ionisation			
E.I.	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 3p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 3s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 2s <sup>1</sup>
d <sup>6</sup>	47 213	49 223	47 380	41 166	47 568
d <sup>5</sup>	47 187	49 260	47 359	41 149	47 547
d <sup>4</sup>	47 164	49 305	47 348	41 138	47 538
	K $\beta_{1,3}$	Satellites de double ionisation			
E.I.	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 3p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 3s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 2s <sup>1</sup>
d <sup>6</sup>	5 801	5 024	5 748	7 504	6 493
d <sup>5</sup>	5 972	5 199	5 956	7 748	6 727
d <sup>4</sup>	6 195	5 408	6 204	8 032	7 002

plémentaire mais restent comparables à celles des raies principales. Pour déterminer l'intensité relative des raies principales et des satellites, il faut tenir compte de la probabilité de formation de l'état initial. Pour des émissions K, la double ionisation est produite par effet shake-off. Les probabilités de création d'états doublement ionisés 1s 2p et 1s 3p par rapport à la probabilité

Tableau 5

Intensités relatives des émissions normales et satellites  
Mn K $\alpha$  et K $\beta$  ; E.I. désigne les lacunes de cœur  
présentes à l'état initial.

	K $\alpha_{1,2}$	Satellites				Total
E.I.	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 3p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 3s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 2s <sup>1</sup>	
d <sup>6</sup>	43 946	2 151	692	338	128	47 255
d <sup>5</sup>	43 922	2 153	691	337	128	47 231
d <sup>4</sup>	43 900	2 155	691	337	128	47 211
	K $\beta_{1,3}$	Satellites				Total
E.I.	1s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 3p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 3s <sup>1</sup>	1s <sup>1</sup> 2p <sup>5</sup>	1s <sup>1</sup> 2s <sup>1</sup>	
d <sup>6</sup>	5 400	219,5	83,9	61,5	17,5	5 782
d <sup>5</sup>	5 559	227,2	87,0	63,5	18,2	5 955
d <sup>4</sup>	5 766	236,3	90,6	65,9	18,9	6 178

de création de l'état monoionisé 1s sont respectivement 0,82 % et 4,37 % pour Mn [9]. Nous avons admis qu'elles sont trois fois plus faibles pour les états 1s 2s et 1s 3s. Tenant compte de ces facteurs, la comparaison des intensités relatives des raies principales et des satellites est présentée tableau 5.

#### 4.4. Satellites K dus à l'effet Auger radiatif

Nous ne disposons pas de programme permettant de calculer la probabilité de ces transitions. Les états initiaux de l'émission principale et de ces satellites sont les mêmes ; seules les énergies de leur état final diffèrent. Afin de déterminer leur position relative par rapport à l'émission principale, nous avons calculé les énergies de leur état final relativement aux énergies de l'état final de l'émission principale correspondante. Leur domaine spectral est indiqué tableau 6 pour la configuration 3d<sup>6</sup>.

Tableau 6

Energies des satellites Auger radiatifs en eV pour la configuration 3d<sup>6</sup>.

K $\alpha$	1s <sup>1</sup> - 2s <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>	5 040 - 5 095
	- 2p <sup>2</sup>	5 155 - 5 210
	- 3s <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>	5 745 - 5 785
	- 3p <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>	5 770 - 5 820
	- 3d <sup>1</sup> 2p <sup>1</sup>	5 845 - 5 870
K $\beta$	1s <sup>1</sup> - 2s <sup>1</sup> 3p <sup>1</sup>	5 675 - 5 720
	- 2p <sup>1</sup> 3p <sup>1</sup>	5 800 - 5 850
	- 3s <sup>1</sup> 3p <sup>1</sup>	6 360 - 6 395
	- 3p <sup>2</sup>	6 390 - 6 430
	- 3d <sup>1</sup> 3p <sup>1</sup>	6 455 - 6 480

#### 4.5. Rapport K $\beta$ / K $\alpha$

Le rapport K $\beta$  / K $\alpha$  est le rapport des deux grandeurs suivantes:

- la somme des probabilités d'émission des photons X créés lors du réarrangement des électrons de la couche M et des couches plus externes vers la lacune K ;
- la somme des probabilités d'émission des photons X créés lors du réarrangement des électrons de la couche L vers la lacune K.

Chacune des sommes ci-dessus comporte donc l'ensemble des émissions K $\alpha$ , ou respectivement K $\beta$ , c'est-à-dire les raies principales et les satellites.

En préalable, nous avons déterminé le rapport  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$  (voir tableau 2). Ce rapport correspond au rapport des probabilités des émissions  $3p \rightarrow 1s$  et  $2p \rightarrow 1s$  prenant place entre les configurations monoionisées en  $1s$  et  $np$ . Il augmente lorsque  $m$  diminue et le degré d'oxydation augmente. Il est sensible à la configuration électronique de Mn, donc à son état chimique.

Afin d'évaluer la précision sur le rapport  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$ , différents paramètres du calcul ont été variés. Les calculs ont été effectués, soit dans la jauge de Babushkin, soit dans la jauge de Coulomb, à l'aide des modes de pondération A ou B. Les résultats sont portés tableau 7. C'est le mode de pondération qui modifie le plus fortement la valeur du rapport. L'écart porte sur le deuxième chiffre significatif et conduit à une variation de 7 % à 8 %. Le choix de l'opérateur, longueur ou vitesse, modifie le troisième chiffre de plusieurs unités et conduit à une variation du rapport  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$  un peu inférieure à 3 %. En ce qui concerne la structure électronique, c'est le nombre d'électrons  $3d$  qui intervient de manière prépondérante, la présence ou non d'électrons  $4s$  n'ayant que très peu d'importance. Un changement de configuration de  $d^5$  à  $d^6$  entraîne une variation du rapport d'environ 2,5 %.

Nos données obtenues à l'aide du modèle de l'état de transition de Slater sont en accord avec les valeurs publiées les plus récentes [10] (voir tableau 7). Il est difficile de déterminer théoriquement la validité des calculs en fonction de la jauge utilisée. Le rapport Mn  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$  varie de 0,004 en fonction de ce paramètre.

tre. Cette variation détermine la précision de ce type de calcul. Nous en déduisons que le rapport est connu avec une incertitude de  $\pm 0,002$ , soit 1,5 %.

Le rapport  $K\beta / K\alpha$  est déterminé en prenant en compte l'ensemble des émissions principales et des satellites, c'est-à-dire en utilisant l'expression

$$\frac{K\beta}{K\alpha} = \frac{K\beta_{1,3} + K\beta_5 + K\beta_{\text{sat}}}{K\alpha_{1,2} + K\alpha_{\text{sat}}}$$

Compte tenu de la très faible valeur du rapport  $K\beta_5 / K\beta_{1,3}$ , l'émission  $K\beta_5$  introduit un écart très inférieur à la précision. Il en est de même des satellites dus à l'effet Auger radiatif (voir paragraphe 4). Nous avons tenu compte de la présence des satellites de double ionisation en couche  $n = 2$  et  $n = 3$ . En fait, ce sont essentiellement les satellites de double ionisation en couche  $n = 3$  qui interviennent car ils sont les plus probables. La variation des probabilités de transition entre la raie principale et les satellites  $n = 3$  est d'environ 4 % pour  $K\alpha$  et 20 % pour  $K\beta$ . Cet écart est le seul paramètre qui entraîne une différence entre les rapports  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$  et  $K\beta / K\alpha$  mais cette différence reste très faible puisqu'elle n'intervient que sur 4,37 % de l'intensité totale. Quelque soit  $m$  compris entre 6 et 4, elle diminue  $K\beta / K\alpha$  de - 0,000 5 par rapport à  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$ . Finalement, en faisant la moyenne entre les valeurs calculées avec les opérateurs « longueur » et « vitesse », nous obtenons pour la configuration  $3d^6 4s^1$

$$K\beta / K\alpha = 0,131 \pm 0,002.$$

Tableau 7  
Rapport Mn  $K\beta_{1,3} / K\alpha_{1,2}$ .

	(A)		(B)		Valeurs publiées	
	"l"	"v"	"l"	"v"	"l"	"v"
$3d^6 4s^1$	0,122 8	0,120 7	0,132 8	0,128 9	0,132 6 <sup>[10]</sup>	0,130 7 <sup>[10]</sup>
$3d^6$	0,122 9	0,120 8	0,132 8	0,129 0		
$3d^5 4s^2$	0,126 0	0,123 9	0,136 1	0,132 3	0,136 1 <sup>[10]</sup>	0,134 2 <sup>[10]</sup> 0,133 9 <sup>[9]</sup>
$3d^5$	0,126 6	0,124 4	0,136 7	0,132 8		

(A) : les configurations sont pondérées proportionnellement à leur poids statistique ; (B) : on construit l'état de transition de Slater associé à chaque transition ; "l" : les éléments de matrice sont calculés à l'aide de l'opérateur longueur ; "v" : à l'aide de l'opérateur vitesse.

## 5. Discussion

Afin de comparer les spectres expérimentaux aux spectres simulés, nous avons ajusté aux courbes expérimentales  $K\alpha$  et  $K\beta$  la courbe théorique correspondante après l'avoir convoluée avec une gaussienne de surface unité, qui tient compte des effets instrumentaux. Grâce à cet ajustement théorie-expérience, nous pouvons déterminer la partie des spectres qui correspond aux transitions principales  $K\alpha$  et  $K\beta$ .

La comparaison de l'émission  $K\alpha_{1,2}$  de Mn métal observée à haute résolution et du spectre simulé a été présentée sur la figure 1. Les maximums de  $K\alpha_1$  ont été ajustés. Comme il est bien connu, les énergies calculées pour l'ion libre sont plus grandes que les énergies observées pour le solide. Cette différence, qui rend compte des effets d'environnement, est égale à + 3,4 eV pour  $K\alpha_1$ . Après ajustement en énergie, on constate un très bon accord entre les deux courbes, même séparation entre  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ , même rapport d'intensité  $K\alpha_1 / K\alpha_2$  et même forme. Dans les spectres à haute intensité et faible résolution, les satellites dues à une lacune supplémentaire dans la couche  $n = 3$  ne sont pas résolues de l'émission principale. Les satellites observés correspondent à l'émission  $K\alpha$  en présence d'une lacune supplémentaire  $n = 2$ . Nous avons de même comparé l'émission  $K\alpha$  de la cible de  $^{55}\text{Fe}$  au spectre simulé. Le déplacement observé, - 0,7 eV, est en accord avec le déplacement calculé lorsqu'on passe de  $d^6$  à  $d^5$ , soit - 0,5 eV.

Dans la figure 6, nous comparons les émissions  $K\beta_{1,3}$  du métal et de la source aux spectres simulés. Chaque courbe simulée est ajustée au maximum de la courbe expérimentale. En ce qui concerne le métal, l'émission simulée est celle de la configuration  $3d^6$ . Sa forme est similaire à celle de la courbe expérimentale ; elles pré-

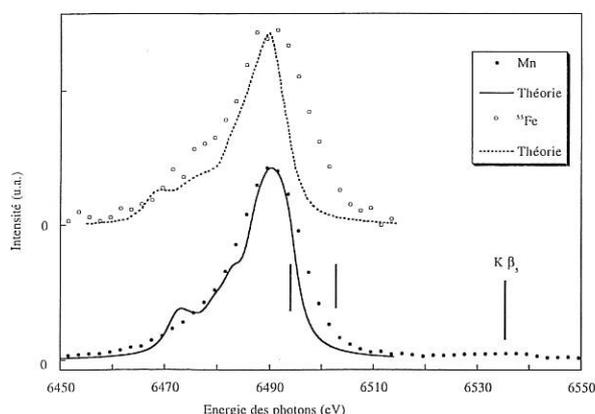


Fig. 6. - Emissions Mn  $K\beta$  du métal et de la source de  $^{55}\text{Fe}$  : comparaison des courbes expérimentales et simulées. Les barres verticales indiquent la position des satellites  $n = 3$ .

sentent l'une et l'autre une asymétrie vers les petites énergies qui résulte de la forte démultiplication de l'état final de l'émission due à la présence des couches ouvertes 3p et 3d. Cette démultiplication a pour effet d'étaler la distribution énergétique de l'état final, donc de l'émission principale, sur plusieurs eV. Les structures qui apparaissent vers les grandes énergies de l'émission  $K\beta_{1,3}$  sont dues à la présence d'un satellite de double ionisation avec une lacune supplémentaire en 3s et à celle de la transition  $K\beta_5$ . Le satellite de double ionisation avec une lacune supplémentaire en 3p est aussi présent mais il est trop peu séparé de la raie normale pour pouvoir être observé de manière distincte.

Comme nous l'avons déjà souligné dans le précédent paragraphe, l'émission  $K\beta_5$  est très sensible aux effets du solide, en particulier au mélange des états de valence de symétrie différente. Dans le métal, le mélange d'états, d, s et p, a pour conséquence d'augmenter fortement l'intensité relative de  $K\beta_5$  par rapport à celle de  $K\beta_{1,3}$  et explique que cette émission soit observable dans le solide alors que la probabilité de la transition quadrupolaire, calculée pour l'atome libre, est négligeable.

L'émission  $K\beta_{1,3}$  de la source de  $^{55}\text{Fe}$  est comparé au spectre de la configuration  $d^5$ . Le déplacement calculé pour la raie maximale de  $K\beta_{1,3}$  entre  $d^6$  à  $d^5$ , soit 2,5 eV, est plus grand que le déplacement expérimental. Cela peut s'expliquer par la forte asymétrie de l'émission. La démultiplication est plus importante pour la configuration  $d^5$  que pour la configuration  $d^6$ , ce qui entraîne une différence de forme des émissions. On constate que l'évolution de forme de l'émission principale, observée entre le métal et la source, est approximativement la même que l'évolution calculée entre  $d^6$  et  $d^5$ . Quant aux satellites, ils sont plus étalés dans  $d^5$  que dans  $d^6$ , ce qui explique l'élargissement de l'émission de la source vers les grandes énergies par rapport à celle du métal.

En résumé, la simulation rend compte des caractéristiques des spectres et de leur évolution avec le degré d'oxydation. Elle permet de considérer séparément les émissions principales et les satellites et d'interpréter les différentes structures présentes dans les spectres.

Beaucoup de travaux ont été effectués et sont effectués actuellement en vue de déterminer le rapport  $K\beta / K\alpha$ . De manière générale, l'incertitude y est très largement surestimée. En ce qui concerne la théorie, comme nous l'avons souligné au paragraphe 4, les probabilités radiatives peuvent être obtenues à partir des formes « longueur » ou « vitesse » de l'élément de matrice et il est difficile de justifier l'emploi de l'une ou l'autre de ces formes. Cela introduit une imprécision sur la valeur absolue du rapport  $K\beta / K\alpha$  qui est la principale cause d'incertitude et porte sur le 3ème chiffre

significatif. Par contre, nous avons montré que la présence des émissions satellites de double ionisation modifie très peu la valeur de ce rapport. Cela provient du fait que les probabilités de transition radiatives sont peu différentes pour les états monoionisés et doublement ionisés.

De ce fait, les mesures expérimentales dépendent peu des conditions d'excitation du spectre. Par contre, il faut tenir compte de manière très rigoureuse des paramètres qui varient avec l'énergie du rayonnement. Ces paramètres peuvent être géométriques ou liés aux interactions du rayonnement avec le milieu, le détecteur, le réflecteur,... Ce sont eux qui conditionnent la précision expérimentale. Le degré d'oxydation de la cible intervient aussi de manière observable et a pu être déterminé. Prenant en compte la valeur du rapport  $K\beta / K\alpha$  obtenu pour le métal et sa variation calculée lorsqu'on passe de  $d^6$  à  $d^5$ , qui est connue avec une incertitude portant sur le quatrième chiffre, nous proposons pour la cible

$$K\beta / K\alpha = 0,138 \pm 0,004$$

Pour conclure, nous soulignerons les points suivants ; nous n'avons pas observé de satellites Auger radiatives alors que nous les avons vu nettement dans le spectre du titane. Dans le cas d'émissions de faible intensité, la limite de détection, c'est-à-dire le rapport pic/fond, est le paramètre qui conditionne la précision des mesures spectrales. Grâce aux performances de notre appareil IRIS, la précision des déplacements mécaniques est  $2.10^{-5}$ . De plus, la cible est maintenue sous ultra vide et la stabilité de l'émission

reste constante pendant plusieurs heures. Ces performances sont indispensables pour étudier les émissions de matériaux sensibles aux contaminations et pour effectuer des mesures d'intensité relative dans un large domaine spectral.

### Bibliographie

- [1] REBOHLE L., LEHNERT U., ZSCHORNACK G., *X-Ray Spectrom.*, **25**, 1996, 295.
- [2] BÉ M.-M., LÉPY M.-C., PLAGNARD J., DUCHEMIN B., *Appl. Radiat. Isot.*, **49**, 1998, 1367.
- [3] TSUTSUMI K., NAJAMORI H., ICHIKAWA K., *Phys. Rev. B*, **13**, 1976, 929.
- [4] RAJ S., PADHI H.C., RAYCHAUDHURY P., NIGAM A.K., PINTO R., POLASIK M., PAWLOWSKI F., BASA D.K., *Nuclear Instr. Meth. Phys. Res. B*, **174**, 2001, 344.
- [5] BONNELLE C., VERGAND F., JONNARD P., ANDRÉ J.-M., STAUB P.-F., AVILA P., CHARGELÈGUE P., FONTAINE M.-F., LAPORTE D., PAQUIER P., RINGUENET A., RODRIGUEZ B., *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 1994, 3466.
- [6] JONNARD P., GIORGI G., BONNELLE C., *Phys. Rev. A*, **65**, 2002, 32507.
- [7] BRUNEAU J., *J. Phys. B*, **16**, 1983, 4135.
- [8] BONNELLE C., JONNARD P., BARRÉ C., GIORGI G., BRUNEAU J., *Phys. Rev. A*, **55**, 1997, 3422.
- [9] SCOFIELD J. H., *Phys. Rev. A*, **9**, 1974, 1041.
- [10] RAJ S., PADHI H.C., POLASIK M., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, **160**, 2000, 443.