CEA-R-3759

CEA-R-3759

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

3.1

ETUDE DE L'ACTION DES IONS POSITIFS SUR LES EMULSIONS SENSIBLES EN SPECTROGRAPHIE DE MASSE

par

André CAVARD

DIRECTION DES MATERIAUX

ET DES COMBUSTIBLES NUCLEAIRES

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble

Rapport CEA-R-3759

1969

Ja*

SERVICE CENTRAL DE DOCUMENTATION DU C.E.A

CEA-R-3759 - CAVARD André

ETUDE DE L'ACTION DES IONS POSITIFS SUR LES EMULSIONS SENSIBLES EN SPECTROGRAPHIE DE MASSE

Sommaire. - On a établi les relations expérimentales entre le noircissement résultant de l'action des ions sur l'émulsion sensible et les paramètres suivants : nombre de particules incidentes, masse et énergie de ces particules. L'effet sur les grains d'halogénure d'argent a été examiné : les ions d'énergie moyenne (de l'ordre de 20 keV) créent une image latente vraisemblablement constituée d'argent, située à la fois à la surface et à l'intérieur du grain. Un révélateur spécifique pour le développement des émulsions sensibles exposées aux ions a été mis au point : il accroît la sensibilité d'un facteur deux à trois et le facteur de contraste par rapport à un révélateur usuel. Les particules de faible énergie, émises par pulvérisation des couches super-

---

CEA-R-3759 - CAVARD André

STUDY OF THE EFFECT OF POSITIVE IONS IMPINGING SENSITIVE EMULSIONS IN MASS SPECTROGRAPHY

Summary. - Experimental relationships have been established between the blackening of emulsions by impinging ions and the following parameters : number, mass and energy of impinging particles. Mean energy ions (about twenty keV) give rise to a latent image probably made of small specks of metallic silver located at the surface or in the bulk of the silver halide grain.

A specific developer for ion sensitive emulsion was perfected. Sensitivity and detection threshold are increased by a factor of two or three, compared with values observed using a classical developer. Low energy particles sputtered

./.

ficielles de l'émulsion au cours de l'enregistrement des spectres de masse des ions d'énergie moyenne, créent essentiellement dans les grains d'halogénure d'argent, une image latente superficielle, responsable du fond. Un traitement oxydant est proposé pour éliminer cette image en attaquant peu l'image interne : on améliore ainsi le rapport signal/bruit de fond. Des traces d'impuretés non décelables par un développement usuel des émulsions deviennent dosables.

1969 115 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

---

from superficial layers of the emulsion by the impinging twenty keV ions, produce a latent image close to the surface of the silver halide grain.

An oxidizing process bleaches superficial latent image and then reduces background fog. The improved signal over background ratio allows to observe lines undetectable when the plates are developed by usual process.

1969 115 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

- Rapport CEA-R-3759 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble
Direction des Matériaux et des Combustibles Nucléaires
Département de Physico-Chimie
Services des Isotopes Stables
Service de la Spectrométrie de Masse
Section d'Etudes et d'Analyses Physico-Chimiques

ETUDE DE L'ACTION DES IONS POSITIFS SUR LES EMULSIONS SENSIBLES EN SPECTROGRAPHIE DE MASSE

par

André CAVARD

Thèse pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

- Août 1969 -

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - GENERALITES : SPECTROGRAPHIE DE MASSE ET PHENOMENE PHOTOGRAPHIQUE

A - LE SPECTROGRAPHE DE MASSE A ETINCELLES

A.I - La source à étincelles

A.II - L'analyseur : Le système optique de Mattauch-Herzog

II.1 - Le prisme électrique
II.2 - Le prisme magnétique
II.3 - L'optique de Mattauch et Herzog

A.III - Le détecteur et les problèmes posés par la détection photographique

B - LE PHENOMENE PHOTOGRAPHIQUE

B.I - Les émulsions sensibles utilisées en spectrographie de masse

I.1 - Essais comparatifs d'émulsions sensibles
I.2 - Mise au point de nouvelles émulsions

2.a) - Les émulsions Ilford Q
2.b) - Les émulsions Agfa Schumann
2.c) - Les émulsions sans gélatine

I.3 - Essais visant à utiliser au mieux les émulsions

3.a) - Méthodes sensibilisant l'émulsion aux ions
3.b) - Les différents modes de développement

B.II - Composition des émulsions sensibles

II.1 - La gélatine
II.2 - Le grain d'halogénure d'argent
II.3 - Structure des émulsions Ilford Q 2

B.III - L'image latente

III.1 - Définition de l'image latente
III.2 - Nature de l'image latente
III.3 - Dimension de l'image latente
III.4 - Formation de l'image latente

4.a) – Théorie de Gurney-Mott
4.b) – Théorie de Mitchell

B.IV – Le développement

IV.1 – Définition
IV.2 – Caractéristiques du développement
IV.3 – Les révélateurs utilisés pour le développement des émulsions sensibles aux ions

CHAPITRE II – RELATION ENTRE LE NOIRCISSEMENT DE L'EMULSION ET LE NOMBRE D'IONS INCIDENTS : LA COURBE SENSITOMETRIQUE

INTRODUCTION

A – LES UNITES PHOTOMETRIQUES

A.I – Définitions

A.II – Quelle unité de mesure utiliser en spectrographie de masse ?

B – LA LOI DE RECIPROCITE

B.I – Définition
B.II – La loi de réciprocité en spectrographie de masse

C – OBTENTION DE LA COURBE SENSITOMETRIQUE

C.I – Mesure du nombre d'ions incidents
C.II – Relation entre le noircissement et la mesure du collecteur intermédiaire

II.1 – Problème du fond
II.2 – Problème de la forme de l'image ionique

2.a) – La distribution des ions est rectangulaire
2.b) – La distribution des ions est triangulaire
2.c) – La distribution des ions est quelconque

II.3 – Conclusions

C.III – Méthodes graphiques pour obtenir la courbe sensitométrique

III.1 – La mesure du collecteur n'est pas utilisable

1.a) – Méthode de Mattauch Ewald
1.b) – Méthode de Churchill
1.c) – Méthode des deux raies

III.2 – La lecture du collecteur est utilisable

2.a) – Méthode de Mattauch Ewald généralisée
2.b) – Méthode de linéarisation

C.IV – Expressions magnématiques représentant la courbe de calibrage

IV.1 – Les relations théoriques
1.a) – Formule de Kinoshita
1.b) – Formule de Wagner
1.c) – Formule de Schuy et Col.

IV.2 – Les relations empiriques

2.a) – Formule de Hull
2.b) – Formule de Desjardins
2.c) – Notre formule

IV.3 – Comparaison de quelques expressions mathématiques représentant la courbe sensitométrique

3.a) – Programmation
3.b) – Résultats
3.c) – Discussion

CHAPITRE III – ETUDE DE LA SENSIBILITE DES EMULSIONS EN FONCTION DE LA MASSE ET DE L'ENERGIE DES IONS INCIDENTS

INTRODUCTION

A – GENERALITES

A.I – Définitions de la sensibilité photographique

I.1 – Définition
I.2 – Définitions équivalentes

A.II – Revue bibliographique

II.1 – Variation de la sensibilité en fonction de l'énergie
II.2 – Variation de la sensibilité en fonction de la masse

B – ETUDE EXPERIMENTALE

B.I – Enregistrement des spectres de masse : conditions opératoires

I.1 – Etude de l'effet d'énergie des ions
I.2 – Etude de l'effet de masse des ions
I.3 – Développement et exploitation des spectres de masse

B.II – Résultats

II.1 – Linéarité de la relation entre la densité optique et l'exposition pour les faibles noircissements
II.2 – Détermination de la sensibilité

2.a) – Sensibilité en fonction de l'énergie
2.b) – Sensibilité en fonction de la masse. Calcul du taux d'ions polychargés

B.III – Discussion des résultats

C – ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

C.I – Détermination théorique de la profondeur de pénétration des ions dans la gélatine

I.1 – Calcul du parcours moyen d'une particule dans le milieu d'impact
I.2 – Application à la détermination du parcours moyen des ions dans la gélatine

C.II – Discussion de l'interprétation des résultats basée sur la profondeur de pénétration des ions

CHAPITRE IV – L'IMAGE LATENTE FORMEE PAR LES PARTICULES CHARGEES

INTRODUCTION

A – DEVELOPPEMENT DES EMULSIONS SENSIBLES

A.I – Physico-chimie du développement

I.1 – Composition chimique du révélateur
I.2 – Révélateur de surface, révélateur solvant, développement interne

A.II – Comparaison des courbes sensitométriques de l'image interne, de l'image de surface, de l'image totale

II.1 – Développement de surface
II.2 – Développement avec un révélateur solvant
II.3 – Développement interne
II.4 – Résultats

A.III – Recherche d'un révélateur spécifique pour le développement des émulsions sensibles en spectrographie de masse

III.1 – Influence du thiocyanate de potassium
III.2 – Influence du thiocyanate de sodium
III.3 – Combinaison des deux solvants précédents
III.4 – Action des antivoiles

B – MECANISME DE LA FORMATION DE L'IMAGE LATENTE

B.I – Rappels

B.II – Image latente formée par les ions

II.1 – Energie minimale pour former une image latente
II.2 – Dualité de l'image latente formée par les ions d'énergie moyenne (20 keV)

CHAPITRE V – LE FOND SECONDAIRE

INTRODUCTION

A – LE FOND SECONDAIRE : ORIGINE ET MOYENS DE LE REDUIRE

A.I – Origine du fond secondaire

A.II – Les diverses tentatives de réduction du fond secondaire

B – Réduction du fond secondaire par oxydation de l'image superficielle

B.I – Efficacité de la solution oxydante

B.II – Mode opératoire

B.III – Résultats et discussion

C – ETUDE DU PROCESSUS D'OXYDATION

C.I – Principe
C.II – Influence du pH
C.III – Influence de la concentration en thiocyanate de potassium dans le bain oxydant

III.1 – Oxydation par un bain contenant un solvant de l'halogénure d'argent avec un pH = 2,5
III.2 – Oxydation par un bain contenant un solvant de l'halogénure d'argent avec un pH = 1

C.IV – Application à la diminution du fond secondaire

C.V – Généralisation de la technique du développement interne

CHAPITRE VI – APPLICATIONS DES RESULTATS PRECEDENTS A L'ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE DE MASSE A ETINCELLES

A – LES DIFFERENTES EMULSIONS UTILISEES

B – DEVELOPPEMENT DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES

B.I – Révélateur MK-9

B.II – Réduction du fond

C – EXPLOITATION DES DONNEES PHOTOMETRIQUES A L'AIDE D'UN PROGRAMME

D – VARIATION DE SENSIBILITE EN FONCTION DE LA NATURE DES IONS

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au Département de Physico-Chimie, dans la Section d'Etudes et d'Analyses Physico-Chimiques, dirigée par Monsieur CORNU.

J'exprime ma profonde et respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur NEEL, Membre de l'Institut, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, pour avoir accepté de présider le jury d'examen.

Monsieur le Professeur BESSON, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie a bien voulu accepter le patronage de cette thèse ; j'ai toujours trouvé auprès de lui un accueil bienveillant et une aide efficace, je lui en suis profondément reconnaissan'

J'exprime à Monsieur le Professeur ROTH, Chef des Services des Isotopes Stables, ma profonde reconnaissance et mes plus vifs remerciements pour ses conseils précieux, ses encouragements et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie très sincèrement Monsieur NIEF, Chef du Service de la Spectrométrie de Masse, pour ses conseils fructueux et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie vivement Monsieur CORNU, Chef de la Section d'Etudes et d'analyses Physico-Chimiques, qui m'a permis d'effectuer ce travail dans son Laboratoire, et m'a constamment encouragé et fait profiter de son expérience.

Que Monsieur BOURGUILLOT, Adjoint au Chef de la Section d'Etudes et d'Analyses Physico-Chimiques, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude : il m'a toujours réservé un accueil amical et une aide efficace qui m'ont été d'un précieux secours dans mon travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur STEFANI, Ingénieur au C.E.N. - G., qui m'a initié à la spectroscopie de masse et a permis l'aboutissement de ce travail grâce aux fructueuses discussions que nous avons eues constamment.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur POURADIER, à Messieurs ROLLAND et MARECHAL, du Laboratoire KODAK-PATHE, pour leur aimable collaboration : ils m'ont apporté une aide précieuse tant sur le plan expérimental que sur le plan théorique.

Je tiens à remercier Monsieur VASTEL, Chef du Département de Spectrométrie de Masse à la C.S.F., qui m'a permis gracieusement d'utiliser le spectrographe SM-602.

Je remercie également Monsieur VALERIANO qui, au cours des manipulations sur cet appareil, m'a apporté une aide compétente et sans réserve.

Que Madame ANDREANI, Messieurs BLANCHARD, BRUN, FILLOT, MERMOUD et PELLET trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'ambiance amicale qu'ils ont su apporter, outre leur aide très compétente, à la réalisation de ce travail.

Je ne saurais oublier dans mes remerciements Madame GAMBIEZ, qui a aimablement apporté toute son expérience dans la frappe et la mise en page de ce manuscrit, malgré les charges de son secrétariat.

ETUDE DE L'ACTION DES IONS POSITIFS SUR LES EMULSIONS SENSIBLES EN SPECTROGRAPHIE DE MASSE

INTRODUCTION

La plaque photographique fut le premier détecteur sensible aux ions qui permit d'obtenir un spectre de masse [1, 2].

C'est ainsi que l'existence des isotopes fut établie par THOMSON [3] avec son appareil à paraboles. Avec un spectrographe de masse(*) plus perfectionné, ASTON [4 a] découvrit de nombreux isotopes et détermina les nombres de masse avec une précision voisine de 1 pour 10 000 [4 b], ce qui lui permit d'obtenir la célèbre courbe du défaut de masse mettant en évidence la stabilité relative des noyaux [5]. Il s'agissait alors essentiellement d'identifier des raies en mesurant des distances entre différentes raies sur le spectre de masse. On demandait à la plaque photographique d'être très sensible aux ions et relativement insensible aux autres radiations [6 a].

Après avoir expérimenté de nombreuses émulsions, THOMSON choisit d'utiliser les plaques sensibles aux U.V., de type SCHUMANN [7]. Les multiples essais effectués par ASTON le conduisirent d'abord à un procédé améliorant la sensibilité des plaques par un traitement à l'acide sulfurique [6 b], puis à mettre au point en collaboration avec la firme ILFORD les émulsions de type "Q" [4 c, 8], qui sont encore aujourd'hui les plus utilisées en spectrographie de masse.

Mais après la découverte de la plupart des isotopes des différents éléments, les recherches s'orientèrent vers la mesure des abondances isotopiques. Les difficultés rencontrées dans l'exploitation quantitative des noircissements des spectres de masse firent que la détection photographique fut supplantée par la détection électrique (DEMPSTER [9]). Les appareils devinrent des spectromètres de masse.

Quelques années plus tard, la théorie générale de la double focalisation des ions en vitesse et en direction, établie par MATTAUCH et HERZOG [10], conduisit à la réalisation d'appareils dont la surface focale plane et étendue requérait la détection photographique.

Mais c'est surtout avec l'utilisation récente de ce type de spectrographe de masse en analyse chimique, que la détection photographique redevint un sujet d'intérêt. Les qualités demandées à la plaque sont encore évidemment une bonne sensibilité aux ions et une faible sensibilité aux autres radiations. En outre, comme il s'agit de faire des mesures d'abondance à partir du spectre de masse, il faut pouvoir relier facilement le noircissement des raies au nombre d'ions qui les ont formées.

(*) Au sujet de la nomenclature, nous adopterons les tendances actuelles qui demandent d'utiliser le terme spectrographe de masse pour les appareils utilisant la détection photographique et le terme spectromètre de masse pour ceux utilisant la détection électrique [11 a, 12]. Le terme spectroscopie de masse caractérise l'ensemble de ces techniques.

Ces dernières années, les recherches se sont alors orientées dans deux directions : d'une part établir les relations entre le noircissement et la densité de particules incidentes, leur masse et leur énergie ; d'autre part, mettre au point de nouvelles émulsions mieux adaptées au travail d'analyse par spectrographie de masse ou déterminer des conditions optimales d'utilisation.

Notre travail s'est effectué dans ces deux voies. Le plan adopté est le suivant :

- un premier chapitre décrit le fonctionnement d'un spectrographe de masse à étincelles et le phénomène photographique ;
- le second introduit la relation entre le noircissement et la densité de particules incidentes ;
- le troisième chapitre rassemble les résultats relatifs à la sensibilité en fonction de la masse et de l'énergie des particules ;
- le quatrième chapitre étudie la formation de l'image latente et le cinquième chapitre le problème du fond secondaire ;
- le dernier chapitre rassemble les principaux résultats obtenus et indique les applications pratiques à l'analyse par spectrographie de masse à étincelles.

CHAPITRE I

GENERALITES : SPECTROGRAPHE DE MASSE ET PHENOMENE PHOTOGRAPHIQUE

Dans le premier livre consacré à l'analyse des solides par spectrographie de masse, OWENS [13] fait remarquer que la plus grande partie des connaissances acquises sur la sensibilité aux ions des émulsions photographiques a été obtenue grâce au spectrographe de masse. Il ajoute "jusqu'à présent, il est difficile de distinguer entre les caractéristiques du spectrographe de masse et celles du détecteur". Il est donc nécessaire, avant d'aborder le phénomène photographique d'examiner le fonctionnement du spectrographe de masse.

A - LE SPECTROGRAPHE DE MASSE A ETINCELLES

Celui-ci est destiné à l'analyse de tous les échantillons solides : métaux, poudres, isolants, semi-conducteurs, et dans certaines conditions à des liquides [14, 15].

L'analyse est faite pour toutes les impuretés contenues dans l'échantillon, de l'hydrogène à l'uranium. La sensibilité de la méthode permet de détecter les impuretés jusqu'à des teneurs de l'ordre de la partie par milliard atomique. Les appareils sont essentiellement constitués :

- d'une source pour l'ionisation de l'échantillon ;
- d'un analyseur pour séparer les ions en fonction du rapport de la masse à la charge ;
- d'un détecteur pour observer les différents faisceaux d'ions ;

A.I - La source à étincelles

Une tension H.F. est appliquée entre deux électrodes fabriquées à partir du matériau à analyser. Cette tension, modulée à 500 ou 1 000 kHz peut être ajustée à une valeur comprise entre 10 et 100 kV. Elle établit une étincelle entre les électrodes. Pour éviter la soudure de celles-ci, la tension H.F. est appliquée par impulsions d'une durée de 10^{-5} à 10^{-3} sec avec une fréquence de récurrence de 10 à 10^{4} sec^{-1}.

Les ions sont ensuite accélérés à travers un système de fentes dont la dernière constitue la fente objet de l'analyseur ionique.

Le processus d'ionisation dans la source à étincelles n'est pas encore élucidé bien que certains modèles aient été proposés pour expliquer les différences relatives d'ionisation entre éléments [16, 17].

FRANZEN [18] a obtenu des oscillogrammes de la tension d'étincelles, montrant que celle-ci est constituée d'une série de décharges individuelles se produisant pendant la durée d'une impulsion : les intensités des courants d'ions sont donc très différentes d'un

instant à un autre.

HONIG [19] a montré que la distribution d'énergie des ions est large : 2 400 eV pour les ions Fe^+ accélérés sous 20 kV, et différente pour des ions de nature différente. Par suite, il est nécessaire d'utiliser un système optique à double focalisation pour obtenir un spectre de masse avec une bonne résolution tout en conservant une bande passante suffisamment large pour assurer une luminosité égale ou voisine pour toutes les espèces ioniques émises.

A.II - L'analyseur : le système optique de MATTAUCH-HERZOG

II.1 - Le prisme électrique

C'est un condensateur à champ électrostatique radial, en général en forme de secteur cylindrique circulaire.

Les particules chargées de masse m, de charge e, de vitesse v_o subissent à l'intérieur du condensateur une déviation dépendant de leur énergie cinétique $E_c = \frac{1}{2} m v_o^2$ et de l'intensité E_r du champ. L'appareil ne laisse passer que les particules dont les trajectoires ont un rayon de courbure voisin de celui du condensateur, c'est-à-dire :

$$r_e = \frac{m v_o^2}{e . E_r}$$

L'instrument est donc un filtre d'énergie ; il possède par ailleurs des propriétés focalisatrices comme l'a établi HERZOG [20].

Bande passante.

Un diaphragme placé à la sortie du condensateur électrostatique permet de sélectionner une bande d'énergie $\frac{\Delta E_c}{E_c}$. On caractérise cette bande passante par l'écart relatif des vitesses $\beta = / \frac{v - v_o}{v_o} / _c$ entre la vitesse minimale ou maximale des particules de masse donnée et la vitesse moyenne v_o sur la trajectoire définie par r_e.

Notons que cet écart relatif est le même quelle que soit la masse des particules de même charge :

$$\frac{\Delta E_c}{E_c} = \frac{\Delta (\frac{1}{2} m v^2)}{\frac{1}{2} m v_o^2} = 2 \frac{dv}{v_o} + \frac{dm}{m}$$

d'où :

$$\beta = \frac{\Delta v}{v_o} = \frac{1}{2} \frac{\Delta E_c}{E_c}$$

II.2 - Le prisme magnétique

Les trajectoires des particules de masse m, de charge e, de vitesse v_o, pénétrant perpendiculairement à la surface de séparation dans un champ magnétique homogène d'induction B sont des cercles de rayon :

$$r_m = \frac{m v_o}{eB}$$

L'instrument est un analyseur de quantité de mouvement, il devient un analyseur de masse pour des particules de même vitesse initiale ou de même énergie cinétique E_c comme celles transmises par le secteur électrostatique.

Un tel appareil possède aussi des propriétés focalisatrices.

II.3 - L'optique de MATTAUCH-HERZOG (fig. I.1)

Les deux prismes sont combinés de telle façon que :

- d'une part l'image donnée par le prisme électrique serve d'objet pour le prisme magnétique (ce qui détermine la focalisation en direction) ;
- d'autre part la dispersion des vitesses soit compensée sur cette image intermédiaire (ce qui détermine la focalisation des vitesses).

Dans le système optique de MATTAUCH-HERZOG, la double focalisation en vitesse et en direction est réalisée au premier ordre :

- la fente objet est au foyer du secteur électrostatique, par suite les faisceaux d'ions sont focalisés sur le plan image du prisme magnétique quelle que soit la distance entre les deux prismes.
- l'angle d'ouverture Φ_m du prisme magnétique est choisi égal à 90°, par suite l'angle d'ouverture du secteur électrostatique Φ_e est bien déterminé. On peut calculer sa valeur à partir de la condition de focalisation des vitesses : k_e constante de dispersion des vitesses dans l'espace image du prisme électrique = k_m constante de dispersion des vitesses dans l'espace objet du prisme magnétique.

L'équation se réduit à :

$$\sin \Phi_m + \sqrt{2} \sin \sqrt{2} \Phi_e = 0$$

d'où l'on tire $\Phi_e = - 31°50'$. Le signe moins indique que les deux secteurs dévient les faisceaux dans des directions opposées.

D_1 Diaphragme d'ouverture du faisceau
α 1/2 angle d'ouverture du faisceau
D_2 Diaphragme d'énergie
β Ecart relatif des vitesses
d Distance entre les deux prismes

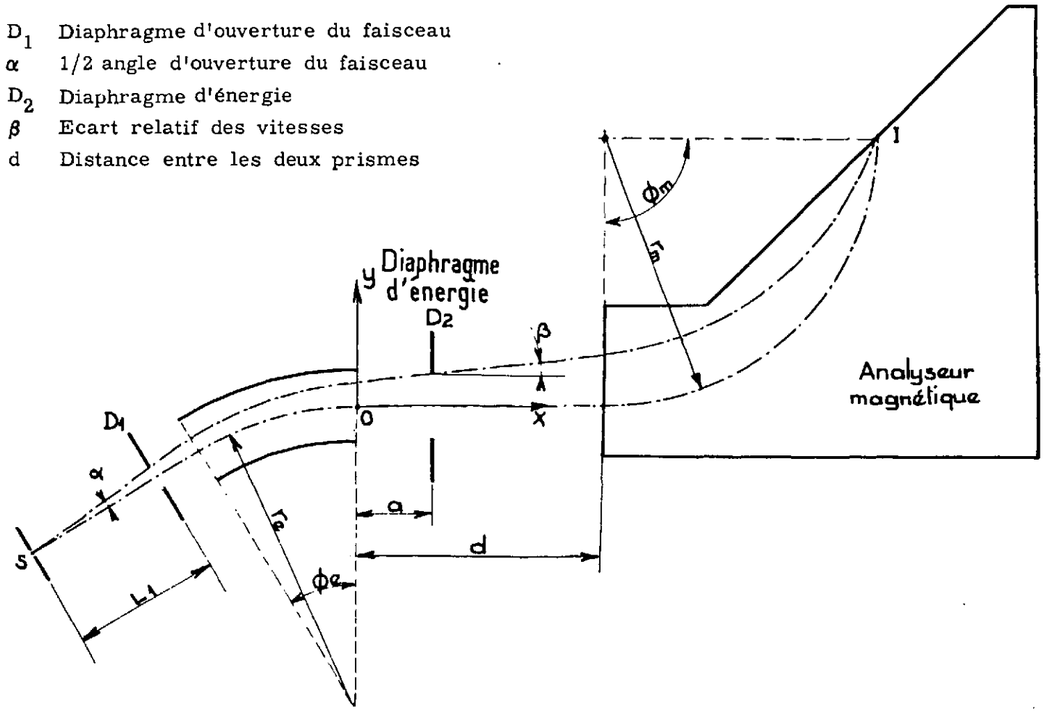


Figure I.1

Optique de MATTAUCH-HERZOG

Largeur de l'image ionique.

Celle-ci est égale au produit du grandissement G par la largeur L de la fente source ($G = \frac{r_m}{r_e} = cte \sqrt{\frac{m}{e}}$), augmenté d'un terme dû aux aberrations du second ordre. Ce terme est une fonction quadratique des paramètres α (angle d'ouverture du faisceau d'ions) et β (écart relatif de vitesse).

Les calculs montrent que ce terme l'emporte sur le précédent dans les appareils qui ne comportent aucune correction du second ordre [21, 22].

Il est possible de minimiser les coefficients affectant ces termes quadratiques (cas du spectrographe SM - 602 [23]) ; on peut obtenir ainsi une meilleure résolution.

Notons qu'il est impossible d'annuler simultanément tous les coefficients de ces termes dans un même plan focal ; la double focalisation au second ordre ne peut être réalisée qu'en des points particuliers [24].

Dans le calcul de la largeur de raie, il intervient en outre un troisième terme qui provient de l'élargissement du faisceau dû au phénomène de charge d'espace. FRANZEN [25] puis VALERIANO et col. [26] ont montré l'importance de ce phénomène (*).

Il est difficile d'obtenir une valeur de ce terme, par suite d'une variation importante des intensités instantanées des faisceaux d'ions. Le calcul montre en effet qu'il est, en première approximation, proportionnel à l'intensité du faisceau [28].

On voit donc qu'il est difficile d'obtenir à priori la largeur des images ioniques, en particulier pour les ions de la matrice (élément principal).

Avec les deux spectrographes de masse que nous avons utilisés : MS 7 de A.E.I. et SM 602 de C.S.F., nous avons dû déterminer expérimentalement les largeurs de raie (Cf. chapitre II, paragraphe C.2).

A.III - Le détecteur et les problèmes posés par la détection photographique

Le fonctionnement aléatoire de la source à étincelles nécessite un intégrateur des courants d'ions.

Des systèmes de collection électrique ont été mis au point récemment [29]. Ils permettent de mesurer simultanément les rapports des diverses espèces ioniques à la charge totale du faisceau. La limite de détection est de l'ordre du dixième de partie par milliard atomique [30].

La plaque photographique, permettant l'intégration des courants d'ions, simultanément pour toutes les espèces ioniques, est un enregistreur particulièrement pratique pour le spectrographe de masse à étincelles. Cependant, l'exploitation des spectres de masse enregistrés sur la plaque photographique pose un certain nombre de problèmes :

- La relation entre le nombre d'ions incidents et le noircissement n'est pas linéaire et dépend de plusieurs paramètres. L'utilisation d'un calculateur pour le dépouillement des données de l'analyse conduit à rechercher des formules mathématiques exprimant cette relation avec un nombre réduit de paramètres.

- L'analyse quantitative étant liée à une comparaison de noircissements dus à des ions de masse différente, il est nécessaire de connaître la variation de sensibilité des émulsions en fonction de la masse des ions.

(*) FRANZEN et SCHUY [27] ont proposé récemment un moyen de réduire ce phénomène : avant d'illuminer la fente objet, le faisceau d'ions traverse une "chambre d'expansion" d'environ 30 cm dans laquelle les bouffées d'ions d'intensité excessive sont éliminées du fait même de leur propre charge d'espace.

La connaissance de la variation de sensibilité en fonction de l'énergie des ions est également nécessaire pour déterminer la teneur des ions à charges multiples.

- Enfin, la limite de détection de la méthode d'analyse par spectrographie de masse à étincelles dépend, en général, du seuil de détection des raies sur la plaque photographique. On doit donc chercher à augmenter d'une part la sensibilité intrinsèque de l'émulsion, d'autre part, le rapport signal sur bruit de fond.

B - LE PHENOMENE PHOTOGRAPHIQUE

B.1 - Les émulsions sensibles utilisées en spectrographie de masse

Les qualités exigées des émulsions utilisées en spectrographie de masse dépendent de la nature du travail auquel elles sont destinées. Par exemple, pour la détermination précise des masses, il faut disposer d'une haute résolution, donc d'une plaque à grains fins. En revanche, pour la découverte de nouveaux isotopes comme pour la détection d'impuretés en faibles traces, on a besoin d'une plaque très sensible, donc à gros grains.

Les qualités demandées aux plaques sont alors les suivantes :

1 - Haute sensibilité aux ions,
2 - Uniformité parfaite sur toute la surface,
3 - Validité de la loi de réciprocité (cf. chapitre II, paragraphe I),
4 - Bonne résolution,
5 - Faible niveau de voile,
6 - Dégazage sous vide peu important,
7 - Possibilité de disposer d'une large latitude d'exposition,
8 - Contraste élevé pour obtenir une bonne précision.

Ces exigences ont conduit à chercher l'émulsion possédant tout ou partie des propriétés précédentes. Les recherches se sont faites suivant trois voies :

- soit en testant un grand nombre d'émulsions commerciales fabriquées pour d'autres besoins ;
- soit en mettant au point de nouvelles émulsions ;
- soit en utilisant au mieux les émulsions existantes, par exemple en cherchant un mode de développement approprié ou un mode de sensibilisation convenable.

I.1 - Essais comparatifs d'émulsions sensibles

THOMSON a constaté le premier que les plaques les plus sensibles aux ions ont une mince couche de gélatine superficielle, car la pénétration des ions dans l'émulsion est faible [3]. Il choisit d'utiliser les plaques de type Schumann. ASTON préférait des plaques ayant une meilleure uniformité et utilisait des plaques Paget Half Tone [4, 6].

Plus récemment, les résultats les plus importants relatifs aux comparaisons d'émulsions sont ceux de RUDLOFF [31 a] et MAC CREA [32, 33].

Le premier montre que l'émulsion Eastman Kodak S W R est la plus sensible et possède la courbe sensitométrique la plus satisfaisante.

Le second préfère employer l'émulsion Ilford Q 2 qui, bien qu'un peu moins sensible, dégaze très peu sous vide et peut donc être utilisée rapidement. Il signale la très haute sensibilité d'une émulsion Kodak Pathé, type SC 5, qu'il ne put utiliser que sous forme

de film : le seuil de détection est 5 à 20 fois meilleur pour les ions Fe^+ de 17 keV que celui des émulsions Q 2.

Nous avons nous-mêmes effectué quelques essais comparatifs d'émulsions sensibles. Comme le signalait MAC CREA, l'émulsion Kodak Pathé S C 5 que nous avons pu utiliser sur plaque est effectivement environ 20 fois plus sensible aux ions Fe^+ de 20 keV que l'émulsion Q 2 [34].

Les essais ultérieurs effectués avec des plaques expérimentales de type SC 5 et SC 7 (couche centrifugée de composition voisine de celle du type SC 5, avec une proportion plus forte de gros grains), n'ont pas toujours donné les mêmes résultats. La sensibilité de ces émulsions expérimentales est toujours supérieure à celle de l'émulsion Q 2, mais elle varie d'un facteur 1 à 20 (voir chapitre VI, paragraphe A).

Les conclusions que l'on peut tirer de cet ensemble de publications sont les suivantes :

- La pénétration des ions d'énergie 10 à 20 keV est faible dans l'émulsion : de 0,1 μ à 0,2 μ suivant les auteurs [31, 33, 36] sans qu'il y ait jamais eu de mesures précises effectuées dans le domaine d'énergie considéré.
- La sensibilité des émulsions aux ions est indépendante de la sensibilité des mêmes émulsions aux photons. ASTON remarquait déjà, en 1925 : " Un grand nombre de plaques [...] furent comparées et, comme attendu, montrèrent des différences énormes de sensibilité aux ions, sans aucune relation avec leur sensibilité à la lumière" [7].
- D'une façon générale, les émulsions utilisées sont les émulsions à très faible couche superficielle de gélatine : type Schumann, Eastman S W R, Kodak Pathé S C 5, Orwo U V 2 (WAGNER et MAI [37]).

I.2 – Mise au point de nouvelles émulsions

2.a) Les émulsions Ilford Q

Elles ont été mises au point par ASTON [4 c] en collaboration avec la firme Ilford, puis modifiées à partir de 1964 [38, 39] : ce sont des émulsions pauvres en gélatine.

2.b) Les émulsions Agfa Schumann

Ce sont aussi des émulsions pauvres en gélatine, mises au point par MATTAUCH et EGGERT [11 b].

RUDLOFF [31] a montré que celles-ci ont un contraste supérieur à celui des émulsions Ilford Q, mais une limite de détection moins favorable.

2.c) Les émulsions sans gélatine

Pour éviter l'absorption d'ions par la gélatine, HONIG entreprit dans les années 1963 - 1966, la fabrication de couches sensibles constituées d'halogénure d'argent seul [40]. Celles-ci sont produites par évaporation d'halogénure d'argent fondu, la vapeur étant condensée sur une plaque qui peut être chauffée. HONIG a observé que la sensibilité de ces émulsions augmente considérablement avec la température des plaques collectrices.

Les résultats montrent que le contraste est beaucoup plus élevé pour les émulsions sans gélatine que pour les émulsions classiques, le fond est moins important, mais pour les faibles expositions, elles sont moins sensibles.

Dans le même temps, HUNT [41] publiait des résultats relatifs à l'utilisation d'émulsions sans gélatine pour la détection des ions. Les conclusions sont identiques à celles

d'HONIG : fond moins important, contraste plus élevé, mais seuil de détection moins favorable que pour les émulsions Q 2.

L'intérêt de ces émulsions est d'apporter des renseignements sur l'action des ions sur le cristal d'halogénure d'argent.

HONIG tire les conclusions suivantes :

- La sensibilité des grains d'AgBr est d'autant plus forte qu'ils ont été portés à plus haute température : traitement qui accroît le nombre d'ions Ag^+ interstitiels et le nombre de dislocations dans le cristal.
- La sensibilisation des grains avec plusieurs dopants tels que PbS, Ag_2S et AgI n'accroît pas la sensibilité.

I.3 – Essais visant à utiliser au mieux les émulsions

3.a) Méthodes sensibilisant l'émulsion aux ions

α – ASTON [6] puis BAINBRIDGE [42] réussirent à augmenter la sensibilité de leurs émulsions en dissolvant la gélatine superficielle dans l'acide sulfurique dilué. Ils trouvèrent tous deux que l'accroissement de sensibilité était surtout important pour les ions lourds. Mais les résultats étaient peu reproductibles.

β – RUDLOFF [31] puis MAC CREA [32, 33] tentèrent d'utiliser la conversion ions → photons pour augmenter la sensibilité. RUDLOFF a utilisé pour cela la combinaison d'un écran de sulfure de zinc et d'un film Agfa-Fluorapid X. Pour les faibles masses, la sensibilité est voisine de celle des émulsions Eastman S W R, mais elle diminue très rapidement lorsque la masse des ions augmente. MAC CREA a incorporé un sensibilisateur U.V. à des plaques spectrographiques (Kodak type I) et à des plaques Q 2. Il remarque que les émulsions spectrographiques présentent ainsi un accroissement de sensibilité d'un facteur 80, sans pour cela atteindre la sensibilité des Ilford Q 2. Avec ces dernières le résultat est inverse : elles sont désensibilisées d'un facteur 80 environ.

γ – Préexposition aux photons – Cette méthode consiste à exposer uniformément l'émulsion à une lumière de faible intensité avant l'exposition à réaliser. On augmente ainsi, pour des photons, la limite de détection.

Cette technique, appliquée par MAC CREA [43] à la détection des ions, n'a pas apporté des résultats satisfaisants.

Les conclusions que l'on peut tirer de ces études sont les suivantes :

Bien que les émulsions utilisées pour la détection des ions soient le plus souvent sensibles aux U.V., leur sensibilité n'est pas accrue par les méthodes qui, généralement, accroissent la sensibilité aux U.V.

3.b) Les différents modes de développement

Beaucoup d'essais ont été effectués pour trouver le révélateur idéal des émulsions exposées aux ions en spectrographie de masse. Dans la plupart des cas, ce sont des révélateurs commerciaux, souvent recommandés par le fabricant d'émulsions, qui sont utilisés. Cependant, des publications récentes font état de révélateurs spécifiques pour les émulsions sensibles aux ions. Nous examinerons ces méthodes au paragraphe I.4.

Cette revue bibliographique peut être conclue par une phrase d'HONIG [44] : "on connaît à ce jour peu de choses concernant la formation de l'image latente par des ions dans le domaine du keV, et fabriquer des émulsions sensibles est un art plutôt qu'une

science " (Congrès de Paris 1964).

Il est donc nécessaire d'examiner la composition d'une émulsion sensible et de tirer des théories photographiques actuellement proposées pour expliquer l'action des photons sur les émulsions, les éléments qui pourront s'appliquer à notre étude.

B.II - Composition des émulsions sensibles

II.1 - La gélatine est le support du détecteur proprement dit

Elle est constituée de chaînes macromoléculaires à caractère protéinique $(- \underset{\underset{R}{|}}{CH} - CO - NH -)_n$ avec n = 100 à 4 000. Les radicaux R comportent en particulier des fonctions carboxyles et amines [45]. Elle peut absorber des quantités importantes d'eau.

Notons que la gélatine peut jouer un certain rôle au moment de la formation de l'image latente (cf. paragraphe B. 4 c).

II.2 - Le grain d'halogénure d'argent [46 a]

Le grain sensible est un cristal d'halogénure d'argent, de caractère ionique prédominant. Ses propriétés photographiques essentielles sont liées à sa haute conductivité ionique à la température ordinaire, et à la présence d'un certain nombre de défauts structuraux.

La conductivité ionique s'explique en supposant l'existence d'ions mobiles qui ont été éjectés de leurs positions normales dans le réseau.

Il est admis à présent que la majorité des défauts est du type Frenkel, mais qu'une faible proportion de défauts du type Schottky peut exister. La concentration des défauts dans AgBr et AgCl est exceptionnellement grande, de l'ordre de 1 % à des températures voisines du point de fusion.

Le nombre de dislocations trouvées dans les cristaux d'émulsions ordinaires est faible, de l'ordre de 5 à 10 par grain. Il est établi que les dislocations ont une grande importance en tant que sites où se forme l'image latente à l'intérieur des cristaux d'AgBr (cf. paragraphe B. 4 c).

La majorité des grains contient un sensibilisateur chimique. Celui-ci peut être fixé sous forme d'une monocouche aux sites où les dislocations rejoignent la surface [47, 48].

II.3 - Structure des émulsions Ilford Q 2

MAC CREA [32, 33], puis WERNER [49] se sont intéressés à la structure des émulsions sensibles aux ions et en particulier aux émulsions Ilford Q 2.

Les principaux résultats sont les suivants :

- l'émulsion a une épaisseur de 2 μ environ ;
- la densité d'argent est de 0,2 mg/cm^2 ;
- les grains peuvent être considérés comme sphériques. Leur diamètre moyen est 0,8 μ pour MAC CREA et 0,65 μ pour WERNER.

WERNER donne en outre une distribution des tailles de grains et indique que la majorité des grains est située dans la couche supérieure de l'émulsion. Ils sont recouverts d'une mince couche de gélatine, sur la face recevant les ions, dont l'épaisseur est estimée à 250 Å.

B.III - L'image latente

III.1 - Définition de l'image latente

Le concept d'image latente a été introduit à l'origine pour exprimer le changement, produit dans un grain sensible, par une absorption d'énergie. Ce changement accroît la probabilité de développement du grain, d'une valeur << 0,5 à une valeur > 0,5 [46 b].

III.2 - Nature de l'image latente

Il est généralement admis que l'image latente est constituée d'atomes d'argent qui catalysent la réduction des ions Ag^+ du grain par le révélateur [46 c].

III.3 - Dimension de l'image latente

La probabilité de développement d'un grain est voisine de zéro à un emplacement sans atomes d'argent et tend vers 1 à un emplacement où un agglomérat important d'atomes d'argent a été formé, dans des conditions de développement données.

D'autre part, un atome d'argent isolé dans le cristal d'halogénure d'argent est thermiquement instable, mais deux atomes associés forment un ensemble dont la durée de vie peut atteindre plusieurs jours à la température ordinaire [46 d, 47 b]. Cet ensemble de deux atomes est appelé par MITCHELL centre d'image sub-latente [47 b](*) : un petit nombre de ces centres peut servir de germes de développement.

On comprend donc que l'image latente sera d'autant plus efficace que l'argent formé sera moins divisé.

Pratiquement, la probabilité de développement devient > 0,5 pour des agglomérats de 3 à 6 atomes d'argent [46 e]. Pour MITCHELL, lorsqu'un centre d'image latente a acquis 3 atomes d'argent, l'addition d'un ion Ag^+ crée un arrangement tétraédrique stable, positivement chargé, qui attirera une molécule du développeur [48 b].

III.4 - Formation de l'image latente

L'absorption d'énergie par un cristal d'halogénure d'argent libère des électrons et des trous positifs à l'intérieur du réseau cristallin :

$$< Br^- >^{\circ}_{-} + h\nu \rightarrow < Br >^{+}_{-} + e^- \qquad (**)$$

(*) Il semble que BERG [112] ait introduit le premier le concept de sous-germe d'image latente, stable mais trop petit pour amorcer le développement.

(**) La symbolique des défauts adoptée ici est celle de BESSON [50]. Un site du réseau cristallin ionique est noté < > affecté en indice du nombre de charges + ou - que porte ce site dans un réseau stoechiométrique sans défaut (charge normale). La particule occupant le site est écrite avec sa charge électrique (charge réelle). On appelle charge effective ou charge résultante du site la différence entre sa charge réelle et sa charge normale. On l'écrit en exposant du site. Elle sera nulle si le site est occupé par l'élément qui doit normalement l'occuper. Elle sera > 0 ou < 0 pour une lacune cationique ou anionique. On désigne par (X) toute particule X (neutre ou chargée) présente en position interstitielle dans le réseau. On considère que la charge normale de toutes les positions interstitielles est nulle, la charge effective étant alors égale à la charge réelle.

Il est commode de considérer la formation de l'image latente comme un processus se déroulant en deux temps [41 f] :

1 – Nucléation : formation d'un centre d'image sub-latente (stable, mais possédant une faible probabilité de développement) ;

2 – Croissance de ce centre jusqu'à la taille d'un centre d'image latente (stable et possédant une probabilité de développement > 0,5, probabilité qui tend vers 1 à mesure que le grain grossit).

Deux théories proposent un mécanisme détaillé pour cette formation de l'image latente :

4.a) Théorie de GURNEY-MOTT [46]

Ceux-ci font l'hypothèse qu'il existe, avant l'exposition aux photons, des pièges à électron dans le grain sensible. L'image sub-latente se forme de la façon suivante :

1 – Un électron, libéré par l'absorption d'énergie, est capturé par un piège ;

2 – Un ion Ag^+ interstitiel migre vers le piège et se combine avec l'électron pour donner un atome d'argent ;

3 – Le piège est réamorcé et peut à nouveau attirer un électron ;

4 – Un second Ag^+ mobile vient neutraliser la charge de cet électron. Il se forme alors deux atomes d'argent qui constituent un centre d'image sub-latente.

Les processus 1, 2 et 3 sont réversibles.

L'électron a une certaine probabilité de s'échapper du piège grâce à son énergie thermique. L'atome d'argent formé n'est pas stable et peut se décomposer en Ag^+ et e^-.

La croissance du centre d'image sub-latente jusqu'à la taille d'un centre d'image latente se fait par répétition du mécanisme.

4.b) Théorie de MITCHELL [47, 48]

Celui-ci fait l'hypothèse qu'il n'existe pas, avant exposition, de pièges à électron suffisamment profonds, mais la proximité d'un ion Ag^+ mobile accroît la profondeur des puits de potentiel correspondant à ces pièges. En outre, des ions Ag^+ interstitiels peuvent être libérés par capture de trous positifs. Les différentes étapes sont alors les suivantes :

1 – Un ion Ag^+ se fixe à proximité d'un piège à électron.

2 – Le piège peut alors fixer un électron qui se combine ensuite avec l'ion Ag^+ pour former un atome Ag.

3 – L'atome Ag peut fixer un second ion mobile Ag^+.

4 – Un électron vient neutraliser celui-ci. Il se forme deux atomes d'argent qui constituent un centre d'image sub-latente.

Les processus 2 et 3 sont également réservibles. La croissance du centre d'image latente se poursuit par le même mécanisme.

Quel qu'en soit le détail, le processus s'exprime globalement par l'équation :

$$(Ag^+) + < Br^- >^\circ_- + h\nu \rightarrow (Ag) +
^+_-$$

Nature des pièges – Rôle des substances sensibilisatrices

α – Théorie de GURNEY-MOTT

C'est la substance sensibilisatrice (sulfure d'argent ou argent métallique en très faible quantité), qui sert de piège à électron. Le sensibilisateur étant disposé à la surface du grain, la possibilité de formation d'une image interne est exclue s'il n'y a pas d'autres pièges [46 h].

En revanche, le sensibilisateur n'interviendrait pas dans la fixation des trous positifs qui diffusent simplement jusqu'à la surface où ils forment des atomes d'halogène absorbés par la gélatine.

β – Théorie de MITCHELL

La substance sensibilisatrice et les défauts du cristal peuvent former des pièges à électron.

• Le sensibilisateur est supposé présent à la surface sous forme de monocouches. Constitué par Ag_2S ou de l'or en très faible quantité, il a deux fonctions [47 d] :

Il piège les trous positifs sur une partie de la monocouche :

$$Ag_2S + \text{trou positif} \rightarrow AgS + Ag^+$$

Par exemple, si le trou positif est $< Br >^+_-$ on aurait :

$$< Br >^+_- + Ag^+ \rightarrow < Br^- >^\circ_- + Ag^{2+}$$

Il absorbe les atomes d'argent sur une autre partie de la monocouche. Ceux-ci sont alors stabilisés tant que le sensibilisateur est disponible.

• Les défauts du cristal ionique d'halogénure d'argent, en particulier les dislocations, peuvent aussi jouer le rôle de pièges à électron et à trou positif. Ces défauts pouvant exister à la fois en surface et à l'intérieur du cristal, l'image latente peut alors se former en tout point du grain (cf. chapitre IV).

Remarque : Les ions Ag^+ interstitiels peuvent aussi, théoriquement, piéger les électrons, mais l'atome d'argent formé ainsi, étant isolé, n'est pas stable et l'électron est libéré à nouveau.

Les cristaux de structure parfaite forment très peu d'argent interne lorsqu'ils sont exposés. Cependant, l'absence de dislocations n'empêche pas la formation d'une image latente de surface, la surface d'un cristal étant elle-même une zone de défauts.

La théorie de MITCHELL permet d'interpréter la formation d'une image latente interne ainsi que la formation d'une image dans les grains non sensibilisés chimiquement.

B. IV – Le développement

IV.1 – Définition

Le développement consiste à réduire à l'état d'argent métallique les ions Ag^+ des grains sensibles porteurs d'image latente.

En fait, tous les cristaux de l'émulsion sont susceptibles d'être réduits, mais les germes d'image latente jouant le rôle de catalyseur, augmentent la vitesse de la réaction pour les grains exposés.

IV.2 - Caractéristiques du développement

On est amené à poser les questions suivantes :

- Le développement est-il différent lorsqu'il commence en surface ou à l'intérieur du grain ?
- Y a-t-il accroissement de taille du grain au cours du développement ?
- Quelle est la période d'induction de la réaction ?
- Existe-t-il des grains partiellement développés ?

A la première question MITCHELL répond :

" Les mêmes phénomènes sont observés, que la réduction ait lieu initialement grâce à une image latente de surface ou à une image latente interne " [47 c].

La réponse à la seconde question est moins précise. LOVELAND a montré que la forme géométrique du grain développé dépend de la composition du révélateur et de la nature des émulsions [46 g]. Avec les émulsions Q 2, WERNER a remarqué, par une étude au microscope électronique, que les surfaces des agglomérats sont plus grandes, après développement, que celles des grains non exposés. Mais en fait, ces agglomérats sont constitués de plusieurs grains dont la surface diffère peu de celle des grains non exposés [49]. Quant à SCHUY, FRANZEN et col., ils ont noté que, pour la plupart des révélateurs, la taille des grains développés des émulsions Q 2 est la même, environ 1.10^{-6} mm^2 [52 a].

Dans le même article, ces derniers auteurs examinent le mécanisme du développement et distinguent deux phases. La première commence au début du développement et cesse à l'instant où apparaît une trace d'argent décelable au microscope. Le grain d'AgBr est entièrement réduit en argent dans la seconde phase.

La durée de la première phase dépend en grande partie de la quantité d'énergie transférée au grain au cours de l'exposition. Cette énergie est en moyenne proportionnelle au nombre d'ions ayant frappé le grain.

La durée de la seconde phase est indépendante de cette énergie. Elle dépend essentiellement du révélateur. Mais elle est très courte devant la durée de la première phase. En arrêtant le développement au bout d'un certain temps, la fraction de grains qui sont partiellement développés est très faible [52 a].

IV.3 - Les révélateurs utilisés pour le développement des émulsions sensibles aux ions

Plusieurs études des conditions optimales de développement ont été faites. Les différents révélateurs proposés par les firmes Ilford et Kodak pour le développement de leurs émulsions ont été systématiquement testés par MAC CREA ; il conseille l'utilisation du révélateur Ilford ID 19 [32, 33]. FRANZEN et col. conseillent l'utilisation du révélateur Ilford ID 13 pour les émulsions Q 2 [52 b], DESJARDINS préfère utiliser le révélateur Kodak D 19 [53].

Des publications récentes signalent la mise au point de révélateurs spéciaux.

Ainsi, KENNICOTT se basant sur l'hypothèse que l'action des ions sur le grain devrait être limitée à la surface, proposait en 1965 un révélateur de surface [54]. Puis faisant l'hypothèse inverse, il proposa ensuite un révélateur interne [55].

Nous avons nous-mêmes comparé les résultats obtenus avec un révélateur de surface et un révélateur solvant, type Kodak D K 20, puis mis au point un révélateur solvant adapté aux émulsions sensibles aux ions utilisées en spectrographie de masse [56]. Cette question sera traitée dans le chapitre IV.

CHAPITRE II

RELATION ENTRE LE NOIRCISSEMENT DE L'EMULSION ET LE NOMBRE D'IONS INCIDENTS : La courbe sensitométrique

INTRODUCTION

Le noircissement produit par l'impact des ions sur une émulsion photographique dépend de paramètres liés aux ions (énergie, masse, nombre de particules incidentes) et de paramètres liés à la plaque photographique (nature de l'émulsion, développement, etc ...).

Nous allons considérer dans ce chapitre la relation entre le noircissement et le nombre de particules incidentes. Cette relation, sous une forme graphique ou mathématique, est la base de l'exploitation des spectres de masse en analyse quantitative. Nous verrons successivement dans ce chapitre :

- La définition des mesures de noircissement ;
- La loi de réciprocité, dont la validité permet de s'affranchir du temps pendant lequel les ions ont frappé l'émulsion ;
- Les différents modes d'obtention de la courbe sensitométrique.

A - LES UNITES PHOTOMETRIQUES

A.I - Définitions

On peut caractériser le noircissement d'une surface par la mesure du flux lumineux Φ_t transmis par cette surface lorsqu'on l'expose à un flux incident de lumière Φ_o.

L'unité de mesure est le rapport :

$$T = \frac{\Phi_t}{\Phi_o} \quad (II.1)$$

T est appelé facteur de transmission, transparence ou simplement transmission (T varie de 1 à 0).

D'autres unités de mesure peuvent être utilisées, elles dérivent toujours de la précédente, citons :

$D = \log \frac{1}{T}$ (II.2) Densité optique (quelquefois notée S = Schwärzung)

$O = \frac{1}{T}$ (II.3) Opacité

$B = 1 - T = \frac{\Phi_a}{\Phi_o} = \frac{\text{flux absorbé}}{\text{flux incident}}$ (II.4)

B est appelé noircissement (blackening) et varie de 0 à 1.

$\Delta = \log \left(\frac{1}{T} - 1\right)$ (II.5) fonction de Seidel)

Il existe essentiellement deux types d'appareils permettant d'obtenir une mesure du noircissement des raies. Les uns utilisent une cellule photoélectrique pour mesurer le flux de lumière transmis à travers la raie, ils donnent donc directement le facteur de transmission. Les autres comparent le faisceau lumineux qui traverse la raie à un faisceau de référence traversant un "coin densitométrique" étalonné : ils donnent la densité optique.

A.II - Quelle unité de mesure utiliser en spectrographie de masse ?

La fraction de lumière absorbée dans une émulsion, c'est-à-dire B, est proportionnelle à la fraction de surface opaque. Pour une émulsion monocouche B est proportionnel au nombre de grains noircis et fournit donc une mesure de l'énergie incidente (*). Pour des émulsions à plusieurs couches, la densité optique est approximativement proportionnelle à la masse totale d'argent réduit [57], elle fournit donc une mesure directe de l'énergie incidente.

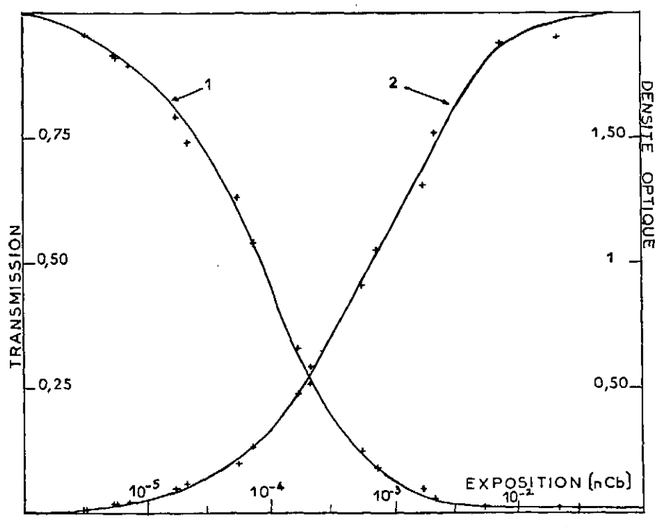
Dans le cas des émulsions sensibles aux ions, nous avons vu que ceux-ci ne peuvent rendre développables directement que les grains de la couche supérieure. Tout se passe comme si l'émulsion était monocouche. Par conséquent, la mesure photométrique à utiliser devrait être le noircissement B proportionnel au nombre de grains noircis, ou le facteur de transmission T = I - B comme le demandent SCHUY et col. [52 c].

Cependant, outre le fait que la densité optique est la quantité directement mesurée avec un certain type d'appareil, elle présente l'avantage de conduire à une courbe sensitométrique plus facile à utiliser manuellement, en particulier en analyse quantitative (fig. II.1).

En effet, la relation D = f (log E), où E est l'exposition, est linéaire entre 0,2 D_s et 0,9 D_s environ, D_s étant la densité optique maximale obtenue.

Figure II.1 - Courbes sensitométriques

Spectre de masse : Uranium
Emulsion : Ilford Q 2
Révélateur : MK-7



(*) Ceci n'est vrai que dans la mesure où les grains de l'émulsion sont identiques.

Pour ne pas séparer notre étude du travail d'analyse proprement dit, nous avons utilisé, le plus souvent, la densité optique comme unité de mesure photométrique.

B - LA LOI DE RECIPROCITE

B.I - Définition

Lorsqu'un noircissement donné B n'est fonction que du nombre de particules incidentes, et non du temps t pendant lequel ces particules ont frappé l'émulsion, on dit que la loi de réciprocité s'applique. Elle se note :

$$B = f(N) = f(I \times t) \qquad (II.6)$$

N = nombre de particules incidentes ;
I = Intensité moyenne du courant d'ions (ou intensité du faisceau lumineux).

Or, avec des images créées par la lumière, des écarts importants à cette loi apparaissent. Le noircissement produit par une exposition d'intensité i pendant t est représenté, d'après SCHWARZSCHILD, par une fonction :

$$B = f\{ i \times t^{p(t)} \} \qquad (II.7)$$

Ces écarts à la réciprocité ont leur origine dans des différences de dimension et de répartition des germes d'image latente à l'intérieur du grain. Une exposition avec une faible intensité libère peu d'électrons par unité de temps : les atomes d'argent formés sont instables, l'image latente se forme difficilement.

Une exposition, équivalente en nombre de particules, pendant un temps très court, libère un grand nombre d'électrons qui sont piégés en de multiples points du cristal en raison de leur répulsion électrostatique ; il se forme essentiellement des germes d'image sub-latentes, stables, mais incapables d'initier le développement.

Dans les deux cas, l'exposant $p^{(t)}$ est inférieur à 1 .

B.II - La loi de réciprocité en spectrographie de masse

Avec des ions d'énergie moyenne, entre 10 et 30 keV, on peut s'attendre à de faibles écarts à la loi de réciprocité.

En effet, un ion frappant un grain libère un nombre important d'électrons. Donc, le temps pendant lequel les électrons nécessaires à la formation de l'image latente sont libérés, ne dépend pas du nombre de particules incidentes par unité de temps. Il est seulement lié à la vitesse avec laquelle la particule perd son énergie dans le grain.

Par contre, avec des ions de faible énergie, comme les ions secondaires émis au moment de l'impact des particules incidentes sur la gélatine , les écarts à la loi de réciprocité seront plus importants. En effet, les particules de faible énergie libèrent peu d'électrons dans un grain et par conséquent, la vitesse avec laquelle ces particules arrivent sur le grain influence la formation de l'image latente.

ASTON [4 d] avait effectivement remarqué que la loi de réciprocité s'applique pour le noircissement créé par des ions d'énergie moyenne : il se fondait d'ailleurs sur cette loi pour mesurer les abondances isotopiques.

WAGNER [58] a fait en 1961 une revue des travaux consacrés à ce problème et noté que malgré quelques résultats contradictoires la loi de réciprocité est généralement

valable pour les ions d'énergie comprise entre 10 et 30 keV.

FRANZEN et HEBEDA [59] ont déterminé les exposants de Schwarzschild pour des ions lourds d'énergie 30 keV dans un domaine de temps d'exposition de 0,07 s à 240 s. Ils ont trouvé pour toutes les émulsions de type Q un exposant voisin de 1, en particulier pour les plaques Q 2 : p = 1,011 ± 0,008 les plaques étant développées à l'aide du révélateur I D 13.

Nous admettrons donc que dans les conditions normales de développement et pour les émulsions sensibles aux ions, il n'y a pas d'écart à la loi de réciprocité dans le domaine d'énergie comprise entre 10 et 30 keV.

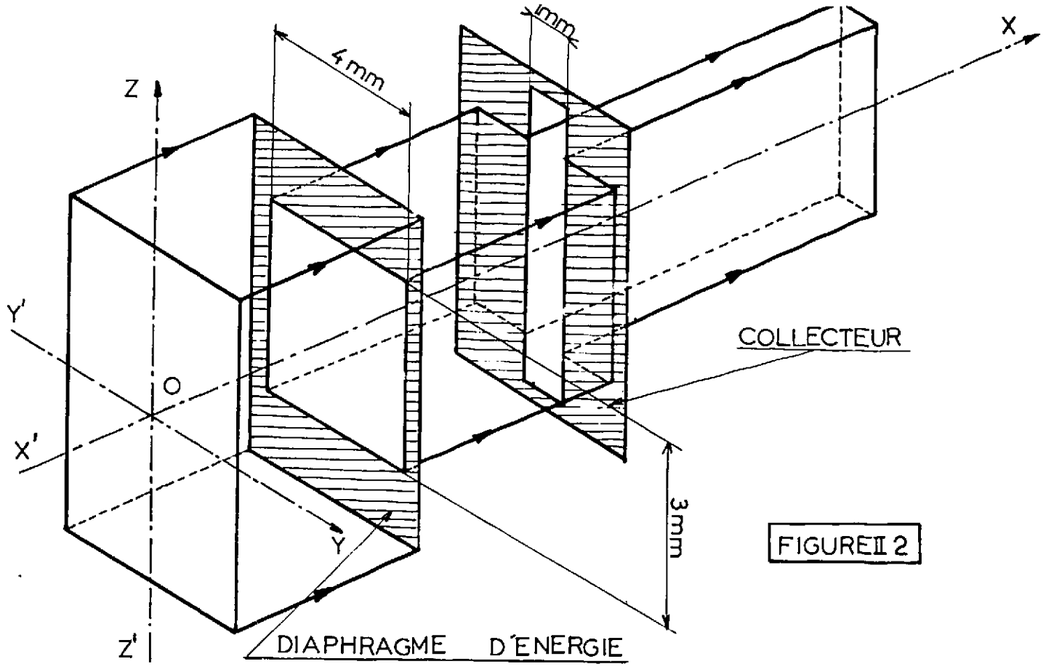
C - OBTENTION DE LA COURBE SENSITOMETRIQUE

L'obtention de la courbe sensitométrique pose deux problèmes principaux : la mesure du nombre d'ions incidents, la mesure du noircissement créé.

C.I - Mesure du nombre d'ions incidents

Un collecteur placé entre le secteur électrostatique et l'analyseur magnétique intercepte une fraction constante du faisceau d'ions (fig. II.2). Ce qui permet une mesure instantanée de l'intensité de ce faisceau. Par intégration de ces intensités instantanées, on obtient la mesure de la charge totale E reçue par la plaque photographique lors d'une exposition.

Vue éclatée du collecteur



FIGUREII 2

Figure II 2

Cette charge E est la somme des charges de toutes les espèces ioniques constituant le faisceau. Le nombre d'ions tombés sur une raie quelconque du spectre est donc proportionnel à E .

En utilisant un élément pur comme matériau constituant les électrodes, on peut négliger la contribution des charges des ions des impuretés à la charge E ; le nombre d'ions incidents sur la raie d'un isotope d'abondance a est :

$$N = a \cdot \frac{E}{e} \qquad (II.8)$$

e : charge de l'électron .

En fait, les ions de la matrice ne sont pas seulement des ions monochargés, il existe un certain nombre d'ions polychargés. Il faut alors déterminer, soit à l'aide d'un collecteur électrique, soit directement sur le spectre de masse (voir chapitre III), les rapports des nombres d'ions à deux charges, trois charges, etc ...

Soit, par exemple :

$$\zeta_2 = \frac{\text{Nombre d'ions } 2^+}{\text{Nombre d'ions } 1^+}$$

$$\zeta_3 = \frac{\text{Nombre d'ions } 3^+}{\text{Nombre d'ions } 1^+}$$

Le nombre d'ions monochargés incidents est alors :

$$\boxed{N = a \cdot \frac{E}{e} \cdot \frac{1}{1 + 2\,\zeta_2 + 3\,\zeta_3}} \qquad (II.9)$$

en négligeant les ions de charges supérieures.

C.II - Relation entre le noircissement et la mesure du collecteur intermédiaire

II.1 - Problème du fond

Il existe toujours sur la plaque photographique un fond provenant de deux origines différentes :

- l'un est lié à l'émulsion photographique, il est constant en général sur une plaque donnée, c'est le "voile" ;
- l'autre est créé au moment de l'enregistrement du spectre de masse.

Le fond introduit un risque d'erreur systématique dans la mesure du noircissement créé par une raie ; il entraîne d'autre part une perte de sensibilité comme l'ont montré SCHUY et Col. [52 d, 60]. Il faut par conséquent qu'il soit le plus faible possible ; nous verrons au chapitre V, un moyen de le réduire. Diverses méthodes permettent d'effectuer des corrections de fond lorsque celui-ci est important [60].

Lorsque le voile est faible, les noircissements sont toujours mesurés en ajustant le zéro du photomètre sur une partie non exposée de la plaque photographique : on obtient ainsi les Noircissements ou les Densités optiques au-dessus du voile. Ceci n'est valable que pour autant que les relations B = f (E) ou D = f (E) sont linéaires, c'est-à-dire pour les faibles valeurs du voile.

II.2 - Problème de la forme de l'image ionique

Le photomètre mesure en général le noircissement d'une surface s de la surface totale S de la raie ; s est la projection de la fente du photomètre sur l'image de la raie.

Il s'agit de trouver la relation entre le nombre d'ions q tombés sur la surface s et le nombre d'ions N tombés sur la surface S. On a :

$$q = p \cdot N \qquad (II.10)$$

où p est la probabilité pour trouver sur la surface s un ion tombé sur la surface S. Notons que p est ainsi fonction de s et de la position de la fente sur l'image de la raie.

La fonction de noircissement est alors :

$$B = f\left(\frac{q}{s}\right) = f\left(\frac{p}{s} \cdot N\right) \qquad (II.11)$$

Nous supposerons pour la suite que la distribution est la même dans tous les plans perpendiculaires à l'axe de la longueur de la raie (axe z).

Plusieurs cas sont à envisager :

2.a) La distribution des ions est rectangulaire (fig. II.3)

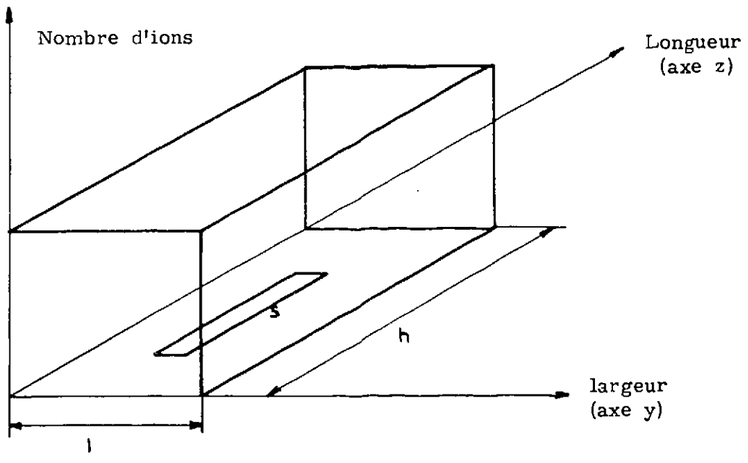


Figure II.3

Dans ce cas,

$$p = \frac{s}{S} = \frac{s}{h \times l}$$ quelle que soit la position de la fente (II.12)

et

$$B = f\left(\frac{q}{s}\right) = f\left(\frac{N}{S}\right)$$

2.b) La distribution des ions est triangulaire (fig. II.4)

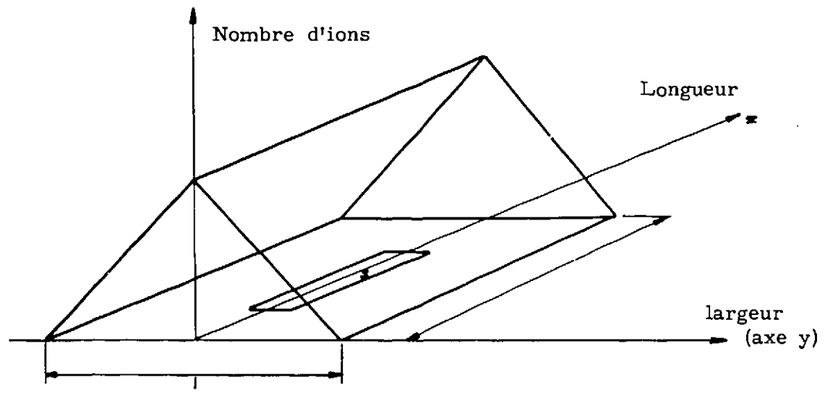


Figure II.4

La figure montre que dans ce cas p n'est plus constant lorsque la fente se déplace sur l'image de la raie. On choisit alors de mesurer le noircissement du sommet du pic et la probabilité correspondante vaut :

$$p = 2\,\frac{s}{S} = 2\,\frac{s}{h \times l} \qquad (II.14)$$

et

$$B = f\left(\frac{q}{s}\right) = f\left(\frac{2}{S} \cdot N\right) \qquad (II.15)$$

2.c) Cas général - La distribution est quelconque (fig. II.5)

α -- Le profil peut être déterminé théoriquement.

Il est possible de déterminer, dans certains cas, la répartition a priori des ions sur la surface d'une raie, à l'aide des caractéristiques du spectrographe, en considérant d'une part le grandissement de l'appareil, d'autre part l'élargissement dû aux aberrations du second ordre (voir chapitre I, paragraphe A.II.3).

STEFANI [61] a fait ces calculs dans le cas du spectrographe MS 7 en négligeant les effets de bord du champ magnétique et le phénomène de charge d'espace.

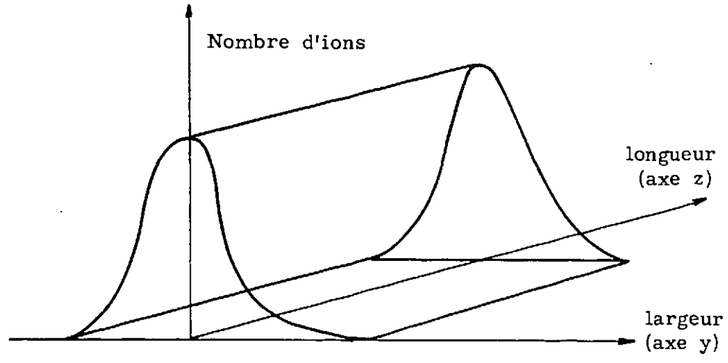


Figure II.5

On connaît alors les probabilités p (s, y) en tout point du profil et en particulier la probabilité p_o (s) correspondant au sommet de la distribution.

Le noircissement résultant est donné par la formule générale :

$$B = f\left(\frac{q}{s}\right) = f\left(N \times \frac{p_o(s)}{s}\right) \qquad (II.16)$$

Cette relation montre que la détermination théorique des distributions d'ions sur l'image permet d'éliminer les mesures de largeurs de raie en l'absence de charge d'espace.

β – Le profil ne peut être déterminé théoriquement

C'est le cas lorsque le phénomène de charge d'espace élargit les images ioniques : celles-ci varient en fonction de l'intensité instantanée du courant d'ions (voir chapitre I, paragraphe A.II.3) .

La méthode la plus simple consiste alors à assimiler la forme de l'image ionique à un triangle. On se ramène ainsi au cas 2 b).

On détermine expérimentalement la largeur de raie à mi-hauteur du pic en densité d'ions, ce qui exige la connaissance préalable d'une courbe sensitométrique.

Nous avons montré [26] qu'il est équivalent de mesurer la largeur de raie à mi-hauteur d'un pic en densité optique, de valeur maximale D = 0,2 . Une autre méthode plus élaborée consiste à transformer en densité d'ions les noircissements de chaque surface s de la raie. Il faut encore disposer préalablement de la courbe sensitométrique, par exemple sous la forme $B = f\left(\frac{q}{s}\right)$. Seul un équipement électronique permet cette mesure : on obtient pour chaque valeur de B la densité d'ions $\frac{q}{s}$ correspondante dont l'intégration fournit le nombre d'ions N ayant formé la raie [62].

Remarque sur la détermination de la valeur h

La mesure de la longueur des raies sur la plaque photographique n'est utilisable que : si d'une part un diaphragme placé à la sortie du champ magnétique ne coupe pas les images ioniques et si, d'autre part, la distribution des ions est la même dans tous les plans perpendiculaires à l'axe Z. Or, on peut s'attendre à un effet de divergence du faisceau d'ions, effet qui doit dépendre des caractéristiques de l'appareil et des intensités instantanées des courants d'ions. Pour FRANZEN et HINTENBERGER [63] la longueur de l'image varie proportionnellement à la distance parcourue par les ions. Cependant, nous n'avons pu mettre en évidence un tel effet avec le spectrographe MS 7 [60]. Pour comparer des densités d'ions $\frac{q}{s}$, lorsqu'il n'est pas possible de déterminer les valeurs de h ou la variation relative de ces valeurs, on fera en sorte que les ions aient des parcours voisins (chap. III).

II.3 – Conclusions

L'énumération des problèmes précédents montre qu'il est difficile d'obtenir les densités d'ions vraies responsables d'un noircissement donné ; à moins de disposer d'un collecteur électrique placé dans le plan focal, lequel permettrait de déterminer le rapport exact entre l'exposition mesurée au collecteur intermédiaire et le nombre d'ions incidents sur une surface donnée de la plaque photographique.

A défaut, on obtient en général une fonction de noircissement dans laquelle la densité d'ions est exprimée en unités arbitraires.

Si on utilise l'exposition E, cherchons dans le cas d'une distribution triangulaire des ions, la relation entre E et la densité d'ions $\frac{q}{s}$ responsable du noircissement B :

d'après (II.14) :

$$\frac{q}{s} = \frac{2}{h \times l} \cdot N$$

et d'après (II.9) on obtient finalement :

$$\frac{q}{s} = \frac{2}{h \times l} \cdot a \frac{1}{1 + 2\zeta_2 + 3\zeta_3} \cdot \frac{E}{e} \qquad (II.17)$$

Posons

$$\theta = \frac{2}{h \times l} \cdot a \frac{1}{1 + 2\zeta_2 + 3\zeta_3} \cdot \frac{1}{e} \qquad (II.18)$$

Cette relation montre que l'on peut utiliser l'exposition E comme unité arbitraire de densités d'ions à condition que :

- La surface de raie reste constante ;
- Le taux de polychargés reste constant d'une exposition à une autre ;
- Le collecteur mesure une fraction constante du faisceau d'ions .

C.III – Méthodes graphiques pour obtenir la courbe sensitométrique

III.1 – La mesure du collecteur n'est pas utilisable.

C'est le cas lorsque :

- Les mesures du collecteur électrique ne sont pas fidèles ;
- Les variations des largeurs de raie imposeraient une correction d'une exposition à une autre ;
- Un ou deux spectres seulement ont été enregistrés sur la plaque photographique (cas des analyses d'échantillons en très faible quantité).

1.a) Méthode de MATTAUCH et EWALD [65]

Une seule exposition est nécessaire pour obtenir la courbe sensitométrique : on porte la mesure photométrique d'une raie donnée en fonction du logarithme de l'abondance de l'isotope l'ayant formée.

Cette méthode est limitée à un nombre restreint d'éléments ayant un grand nombre d'isotopes (Sn, Cd, Pt par exemple) et permet rarement d'obtenir l'ensemble de la courbe.

1.b) Méthode de CHURCHILL [66]

Celle-ci a fait l'objet de nombreuses publications, elle a été décrite en détail par DESJARDINS [67], OWENS [13], etc ...

Elle nécessite l'enregistrement préalable d'une quinzaine de spectres de masse. Elle est applicable à tous les couples d'isotopes dont le rapport d'abondance est compris entre 1,5 et 3,5. Elle a été sévèrement critiquée par SCHUY et FRANZEN [68] qui lui reprochent d'amplifier les erreurs sur la détermination du rapport des densités d'ions et de conduire ainsi à une courbe sensitométrique erronée.

1.c) Méthode des deux raies (CAVARD - DESJARDINS [69])

Nous avons proposé en 1965 une méthode de construction de la courbe sensito-

métrique dérivant de la méthode de CHURCHILL et basée sur l'hypothèse suivante :

- Les profils de raie sont semblables pour deux isotopes du même élément.

On utilise le fait qu'à la distance x d'un axe passant par le sommet de la distributio les densités d'ions sont dans le rapport d'abondance isotopique.

Une courbe préliminaire (fig. II.6) est obtenue en portant la mesure photométrique d'un point quelconque d'une raie d'un isotope en fonction de la mesure photométrique du point correspondant d'un autre isotope du même élément.

La figure II.7 montre une courbe préliminaire obtenue par cette méthode en utilisant les isotopes 118 et 119 de l'étain.

On y a fait figurer les valeurs obtenues avec la méthode habituelle de CHURCHILL pour tous les spectres utiles.

On obtient ensuite la courbe sensitométrique en posant par convention qu'une densité optique égale à 0,2 est obtenue avec une densité d'ions arbitraire de 10 unités (ou intensité vraie).

De même que la méthode de CHURCHILL, notre méthode est utilisable avec les isotopes dont les images ne sont pas élargies par la charge d'espace. Elle est applicable à tous les couples d'isotopes dont le rapport d'abondance est compris entre 1,5 et 3,5.

Elle présente l'avantage de fournir un nombre élevé de couples de points, suivant la valeur du pas choisi pour mesurer les noircissements.

Elle permet, enfin, d'obtenir une courbe sensitométrique précise lorsqu'il n'y a qu'un seul spectre de masse enregistré sur une plaque.

III.2 - La lecture du collecteur est utilisable

2.a) Méthode de MATTAUCH EWALD généralisée

On utilise les mesures photométriques de tous les isotopes d'un même élément pour tous les spectres de masse enregistrés et les mesures correspondantes du collecteur électrique.

On porte la mesure photométrique en fonction du logarithme du produit de l'exposition E par l'abondance isotopique a.

2.b) Méthode de linéarisation

Une courbe sensitométrique ayant une partie rectiligne importante est plus facile à manier : c'est pourquoi plusieurs auteurs ont cherché une transformation de la grandeur photométrique mesurée, conduisant à une variation linéaire.

Notons que l'utilisation de la densité optique comme mesure photométrique correspond à ce besoin.

SCHUY [60] a fait une revue des procédés proposés pour obtenir la linéarisation de la courbe sensitométrique. Nous citerons :

α - La méthode de SEIDEL

On utilise la fonction $\Delta = \log \left(\frac{1}{T} - 1\right)$ (II.19)

β - La méthode de MC CREA [32]

Celui-ci utilise la transmission relative :

$$T' = \frac{T - T_s}{T_h - T_s} \qquad (II.20)$$

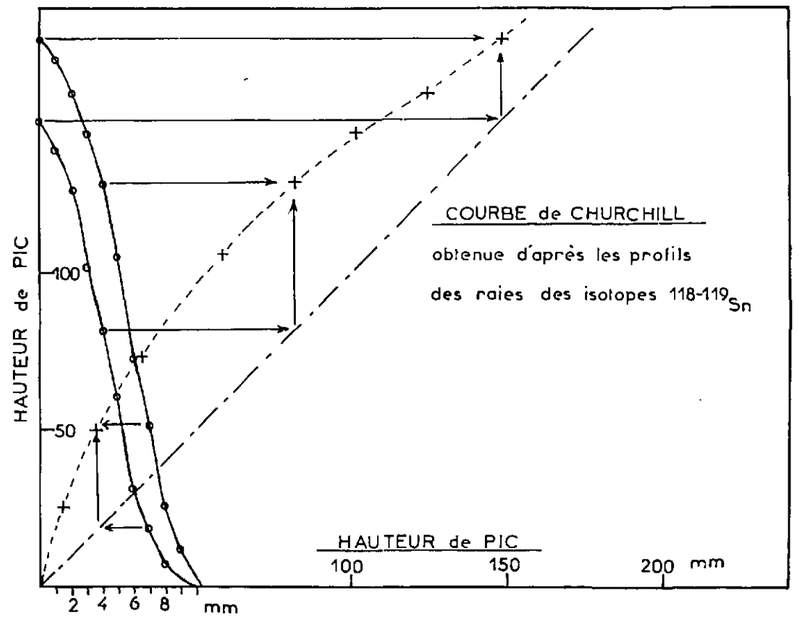
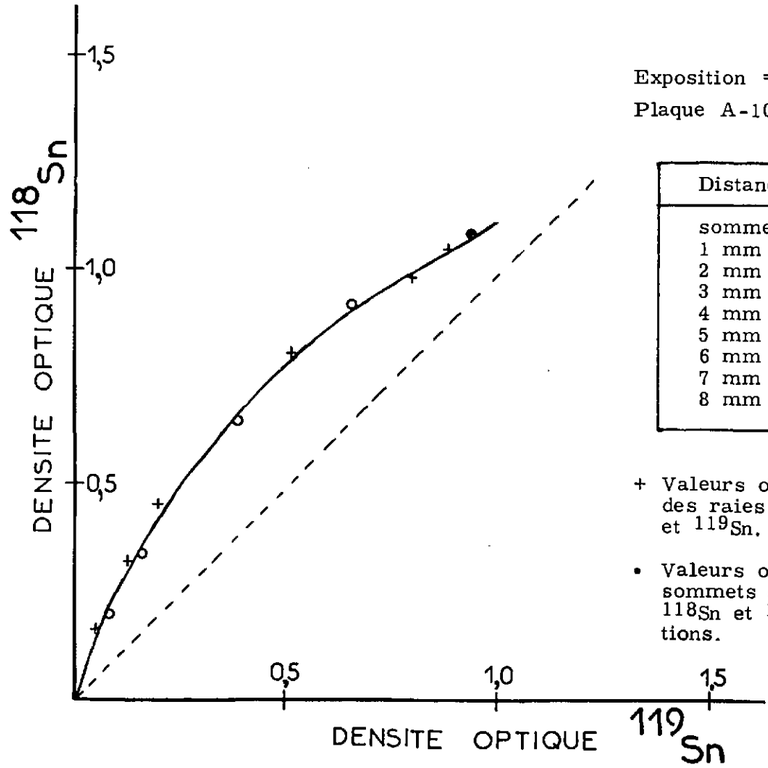


Figure II.6



Exposition = $0,1 \times 10^9$ coulomb
Plaque A-1002

Distance	118	119
sommet	1,09	0,93
1 mm	1,05	0,87
2 mm	0,98	0,79
3 mm	0,91	0,64
4 mm	0,81	0,51
5 mm	0,66	0,38
6 mm	0,46	0,20
7 mm	0,32	0,12
8 mm	0,16	0,05

+ Valeurs obtenues à l'aide des profils des raies des deux isotopes ^{118}Sn et ^{119}Sn.

• Valeurs obtenues à l'aide des sommets des raies des deux isotopes ^{118}Sn et ^{119}Sn à différentes expositions.

Figure II.7 - COURBE de CHURCHILL

T_s = Transmission à saturation

T_b = Transmission du fond.

Il porte cette quantité sur un axe gradué en probabilité gaussienne. On obtient une représentation linéaire dans un domaine d'exposition de 1 à 100.

γ – La méthode de WAGNER [70]

Celui-ci porte simplement log D en fonction du logarithme du produit E x a. C'est selon SCHUY la méthode la plus satisfaisante.

C.IV – Expressions mathématiques représentant la courbe sensitométrique

Plusieurs expressions mathématiques ont été proposées pour représenter la fonction de noircissement. Il s'agit d'une part de relations théoriques qui dérivent toutes de la formule établie par KINOSHITA pour représenter le noircissement produit par des particules α de haute énergie. Il s'agit d'autre part de relations empiriques proposées dans le but de faciliter l'exploitation automatique des données photométriques provenant des spectres de masse.

IV.I – Les relations théoriques

1.a) La formule de KINOSHITA [71]

Elle a été établie pour les particules α d'environ 10 meV à partir des hypothèses suivantes :

- Chaque grain de l'émulsion, frappé par une particule, est rendu développable ;
- Le nombre de grains noircis est proportionnel à la densité optique.

On trouve alors :

$$D = D_s \left(1 - e^{-f\frac{q}{s}}\right)$$

D_s : Densité optique à saturation

$\frac{q}{s}$: Densité de particules incidentes

f : Constante identifiable à la surface efficace moyenne d'un grain.

En tenant compte des remarques faites précédemment (A.2), la même formule devrait s'appliquer pour des ions de 10 à 30 keV et des émulsions monocouches en remplaçant la densité optique D par le noircissement B ; la formule devient alors :

$$B = B_s \left(1 - e^{-\frac{q}{s}}\right) \qquad (II.21)$$

Cependant, cette expression ne donne pas une représentation correcte de la courbe sensitométrique.

1.b) La formule de WAGNER [72]

Celui-ci modifie les hypothèses de KINOSHITA de la façon suivante :

Une certaine fraction de grains nécessite deux ou trois impacts d'ions pour être rendus développables.

En posant égales à α, β et 1 les probabilités de développement des grains

touchés par 1, 2 et 3 ions, il aboutit à la formule :

$$B = B_s \left[1 - e^{-f\frac{q}{s}} \left\{ 1 + (1-\alpha) f\frac{q}{s} + (1-\beta) \frac{(f\frac{q}{s})^2}{2} \right\} \right] \qquad (II.22)$$

WAGNER note que f, surface efficace moyenne de collision d'un grain est fonction de l'énergie et de la masse des ions.

En ajustant les paramètres α et β, il obtient une bonne approximation des courbes expérimentales.

1.c) La formule de SCHUY et Col. [52]

Les hypothèses de KINOSHITA sont modifiées de la façon suivante :

Il existe une distribution des surfaces efficaces de collision des grains. Celle-ci se traduit par une distribution des noircissements à saturation, qui est représentée par la fonction suivante :

$$dB_s = A \cdot f^{V-1} \cdot e^{-V\frac{f}{\bar{f}}} \cdot df \qquad (II.23)$$

A facteur de normalisation de la distribution

$$A = B_s \left(\frac{V}{\bar{f}}\right)^V \cdot \frac{1}{\Gamma(V)} \qquad (II.24)$$

V paramètre déterminant la largeur de la distribution.

f et $\bar{f}$ sont les surfaces individuelles et moyenne de collision des grains.

dB_s est l'accroissement de noircissement à saturation produit par les grains dont les surfaces efficaces sont comprises entre f et f + df .

On aboutit alors à la formule :

$$T = T_s + \frac{1 - T_s}{\left\{1 + \frac{\epsilon\, q/s}{V(1-T_s)}\right\}^V} \qquad (II.25)$$

où $\epsilon = \left(\frac{dB}{dN}\right)_{N \to O} = \bar{f} \cdot (1 - T_s)$ (II.26)

est définie comme étant la sensibilité photographique et V un paramètre pouvant varier de 1 l'infini.

L'écart quadratique moyen en transmission entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales corrigées est trouvé compris entre 0,003 et 0,013.

IV.2 – Les formules empiriques

2.a) Formule de HULL [73]

$$T = T_s + \frac{1 - T_s}{1 + E^R} \qquad (II.27)$$

E = exposition relative ; R = constante expérimentale comprise entre 1 et 1,5 .

2.b) Formule de DESJARDINS [74]

Celui-ci utilise la représentation suivante :

$$D = a + b \text{ th } (c\,E + d)$$

E = exposition mesurée au collecteur intermédiaire ;

a, b, c et d paramètres ajustables.

2.c) Notre formule [75]

Les formules précédentes comportent des fonctions puissances susceptibles d'introduire des difficultés de calcul manuel ou machine. Nous avons proposé la représentation suivante :

$$D = \log \frac{I + k_c E\,(I + Ck_c E)}{I + k_c E T_s\,(I + Ck_c E)} \qquad (II.28)$$

E exposition ; C, k_c paramètres ; T_s transmission à saturation

d'où $$T = \frac{I + k_c E T_s\,(I + Ck_c E)}{I + k_c E\,(I + Ck_c E)} \qquad (II.29)$$

et $$B = \frac{B_s}{I + \dfrac{I}{k_c E\,(I + Ck_c E)}} \qquad (II.30)$$

La fonction réciproque est :

$$E = \frac{\sqrt{I + 4C\,\frac{I - T}{T - T_s}} - I}{2\,k_c \cdot C} \qquad (II.31)$$

et si C = O

$$E = \frac{I}{k_c} \cdot \frac{I - T}{T - T_s} \qquad (II.32)$$

Cette expression est identique à celle de HULL avec R = I.

Signification du paramètre k_c .

Pour les faibles valeurs de E, la formule (II.30) se réduit à :

$$B_{E \to O} = k_c \cdot B_s \cdot E \qquad (II.33)$$

d'après la relation $\frac{q}{s} = \theta . E$, il vient alors :

$$B_{E \to O} = k_c \cdot B_s \cdot \frac{1}{\theta} \cdot \frac{q}{s} \qquad (II.34)$$

Nous verrons au chapitre suivant que la sensibilité photographique peut être définie comme étant la valeur :

$$\epsilon = \lim_{q/s \to O} \left(\frac{B}{\frac{q}{s}} \right) \qquad (III.1)$$

En comparant (III.1) et (II.34), on trouve :

$$k_c = \theta\,\frac{\epsilon}{B_s} \qquad (II.35)$$

Le paramètre k_C est donc proportionnel à la sensibilité photographique.

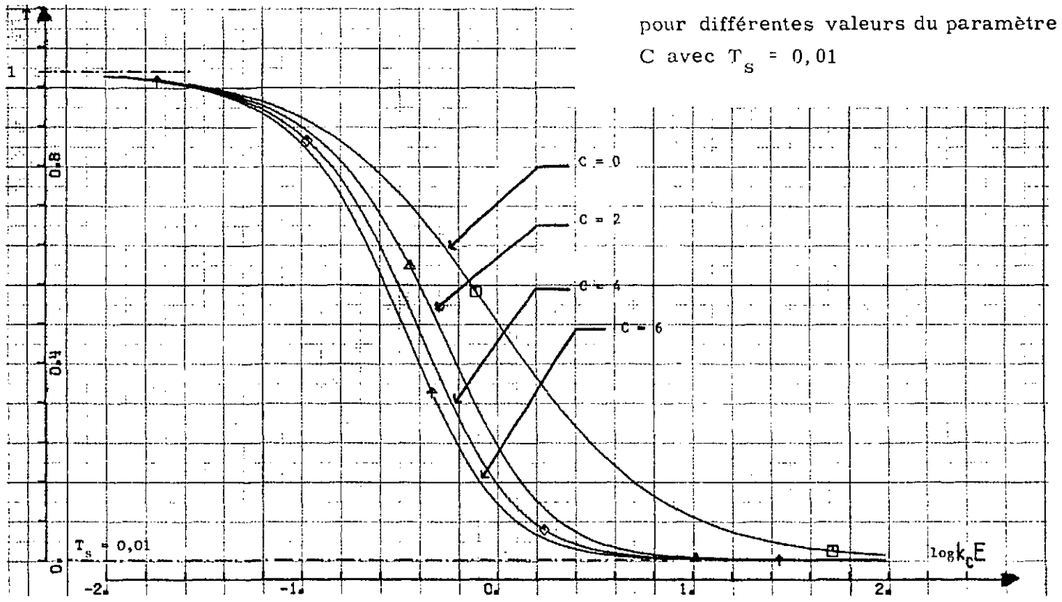
Le paramètre C.

C doit être $\geqslant$ 0 pour que E soit défini. La figure II.8 montre comment l'allure de la fonction (II.29) varie pour différentes valeurs de C.

Figure II-8 – Variation de la fonction

$$T = \frac{I + k_c E T_s\,(I + Ck_c E)}{I + k_c E\,(I + Ck_c E)}$$

pour différentes valeurs du paramètre C avec T_s = 0,01



IV.3 – Comparaison de quelques expressions mathématiques représentant la courbe sensitométrique

Trois représentations mathématiques de la courbe sensitométrique, celles de SCHUY, HULL et la nôtre, ont été comparées à l'aide d'un calculateur en utilisant les mêmes données photométriques obtenues à partir de conditions expérimentales diverses.

3.a) Programmation

Pour cette comparaison, les formules ont été normalisées, en utilisant la mesure E de l'exposition, sous la forme :

SCHUY $$T = T_s + \frac{I - T_s}{\left\{ I + \frac{k_s E}{V (I - T_s)} \right\}^V} \quad \text{avec } k_s = \epsilon \cdot \theta$$

HULL $$T = T_s + \frac{I - T_s}{I + (k_H E)^R} \quad \text{où } k_H \text{ n'est pas relié simplement à } \epsilon$$

CAVARD $$T = \frac{I + k_c E T_s (I + Ck_c E)}{I + k_c E (I + Ck_c E)} \quad \text{où } k_c = \epsilon \cdot \theta \frac{I}{I - T_s}$$

Le tableau II.1 représente l'organigramme ayant servi à établir le programme de calcul. Celui-ci utilise les mesures photométriques en densité optique ou en transmission et la mesure expérimentale E fournie par le collecteur intermédiaire.

3.b) Résultats

Le tableau II.2 rassemble les résultats obtenus : nous avons porté les paramètres k respectifs, R, C et V, ainsi que l'écart quadratique moyen entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées avec chacune des formules.

Les figures II.9 a et b montrent les courbes sensitométriques obtenues à partir de points expérimentaux et des trois représentations mathématiques précédentes.

3.c) Discussion des résultats

α – Les écarts quadratiques moyens sont faibles - entre 0,021 et 0,045 - alors que les données utilisées sont les mesures des sommets de raie, sans correction de largeur, et les mesures du collecteur intermédiaire, sans correction du taux de polychargés.

Ce résultat confirme la fidélité du collecteur intermédiaire, et autorise l'utilisation de la mesure de l'exposition E comme mesure de la densité d'ions.

Il montre aussi l'intérêt d'utiliser une expression mathématique pour obtenir la courbe sensitométrique : on tient compte ainsi de toutes les mesures photométriques et de tous les isotopes.

β – Les écarts quadratiques moyens sont sensiblement les mêmes avec les trois expressions mathématiques comparées : les écarts proviennent des fluctuations des mesures expérimentales plutôt que d'une mauvaise représentation de la fonction de noircissement.

γ – Les écarts quadratiques moyens sont voisins quels que soient la nature de l'émulsion et le mode de développement utilisé. Aucune des trois formules ne semble donc plus adaptée qu'une autre à une certaine émulsion ou à un certain mode de développement.

En conclusion, notre formule a l'avantage d'être facile à programmer – ne comportant pas de fonction puissance – elle fournit, comme la formule de SCHUY, une mesure de la sensibilité photographique, permettant de comparer, pour un même élément, diverses émulsions.

ORGANIGRAMME

TABLEAU II.1

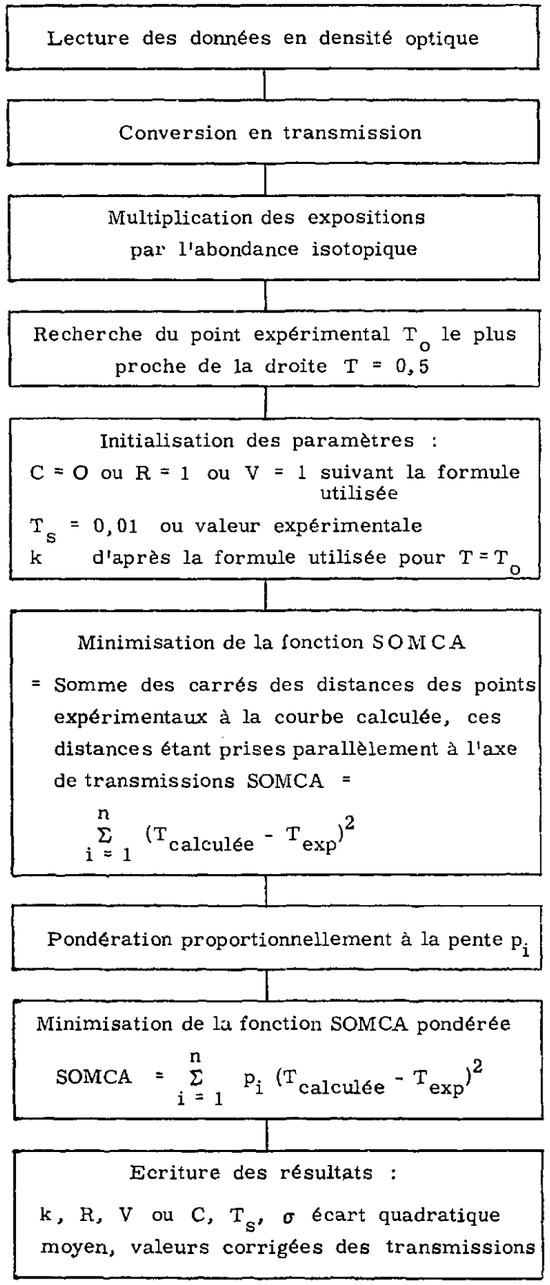


TABLEAU II.2

COMPARAISON DES EXPRESSIONS MATHEMATIQUES REPRESENTANT LA COURBE SENSITOMETRIQUE

Spectre de masse	Emulsion	Révélateur	N° plaque	Sensibilité paramètre k			Paramètres			Ecart quadratique moyen		
				k_C	k_H	k_S	C	R	V	σ_C	σ_H	σ_S
FER	Ilford Q 2	Multiplex	A 1384	$0,29.10^5$	$0.32.10^5$	$0.27.10^5$	$0.88.10^{-1}$	1.09	1.39	0.023	0.0245	0.023
FER	Ilford Q 2	Kodak D19	B 1327	$0.16.10^5$	$0.28.10^5$	$0.19.10^5$	$0.12.10^{-1}$	1.35	6.2	0.027	0.027	0.030
FER	Ilford Q 2	MK 9	B 1324	$0.45.10^5$	$0.60.10^5$	$0.45.10^5$	0.4	1.22	2.89	0.045	0.049	0.045
FER	KODAK $SC5_1$ (1)	Multiplex	A 1382	$0.38.10^6$	$0.45.10^6$	$0.36.10^6$	0.17	1.15	1.79	0.031	0.037	0.032
FER	KODAK $SC5_4$ (2)	Kodak D19b	B 1317	$0.21.10^5$	$0.23.10^5$	$0.21.10^5$	$0.16.10^{-1}$	1.07	1.11	0.033	0.034	0.034
FER	Kodak $SC5_4$	MK 9	B 1319	$0.25.10^5$	$0.42.10^5$	$0.31.10^5$	0.97	1.4	3.44	0.023	0.021	0.026
FER	Kodak SC7	Kodak D19b	B 1320	$0.43.10^5$	$0.51.10^5$	$0.43.10^5$	0.19	1.14	1.7	0.027	0.026	0.026
FER	Kodak SC7	MK 9	B 1323	$0.195.10^6$	$0.23.10^6$	$0.195.10^6$	0.165	1.24	1.58	0.043	0.0405	0.042
FER	Kodak SC7	Kodak DK20	B 1322	$0.92.10^5$	$0.11.10^6$	$0.90.10^5$	0.21	1.17	1.76	0.037	0.0365	0.037

(1) Premier lot d'émulsions expérimentales Kodak-Pathé de type SC 5 (1966)

(2) Dernier lot d'émulsions expérimentales Kodak-Pathé de type SC 5 (1967)

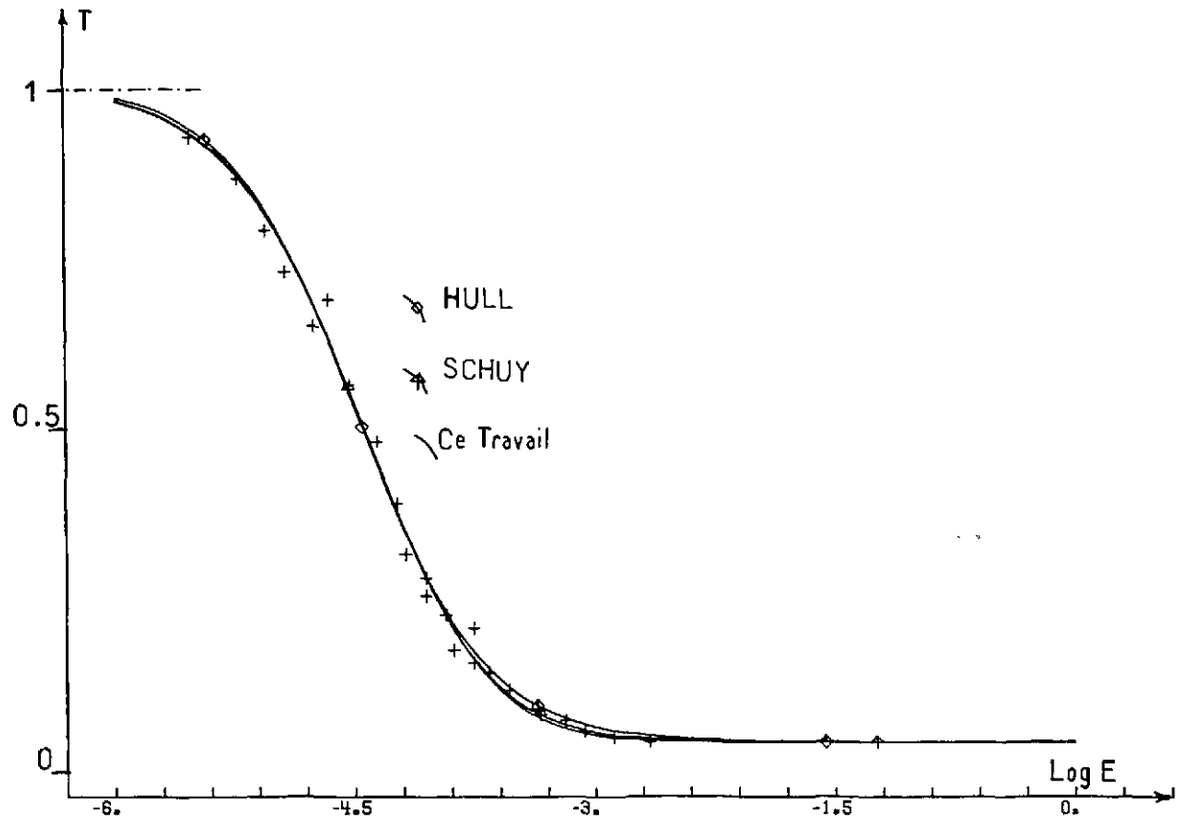


Figure II.9a – Représentation approchée de la courbe sensitométrique expérimentale par trois expressions mathématiques
(HULL, SCHUY, CE TRAVAIL)

Spectre de masse : FER
Emulsion : ILFORD Q 2

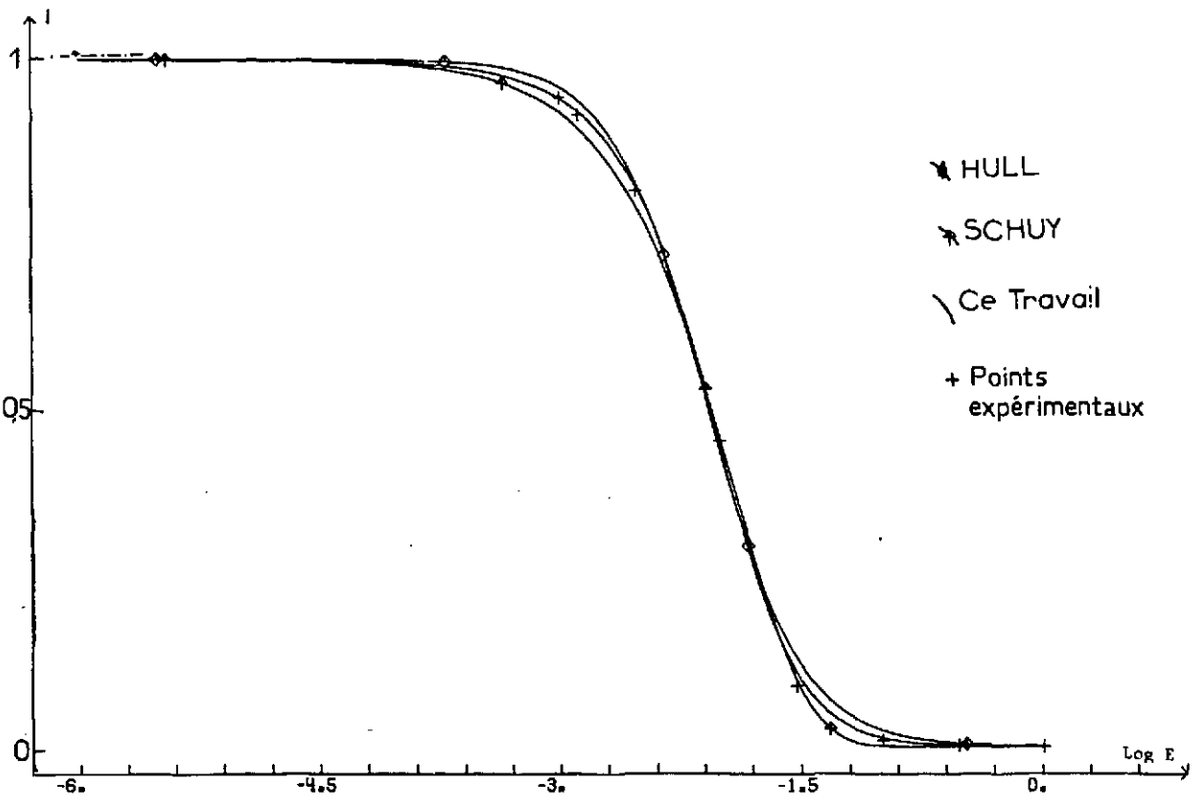


Figure II.9b – Représentation approchée de la courbe sensitométrique expérimentale par trois expressions mathématiques
(HULL, SCHUY, CE TRAVAIL)

Spectre de masse : NIOBIUM
Emulsion : ILFORD Q 2
Développement interne

CHAPITRE III

ETUDE DE LA SENSIBILITE DES EMULSIONS EN FONCTION DE LA MASSE ET DE L'ENERGIE DES IONS INCIDENTS

INTRODUCTION

L'étude de la sensibilité des émulsions en fonction de la masse et de l'énergie des ions a fait l'objet de nombreux travaux. En effet, sur le plan de l'analyse, il est important de connaître la variation de sensibilité photographique d'une espèce ionique à une autre ; certains auteurs ont pu déduire de ces études un modèle du mécanisme d'action des ions sur l'émulsion, fondé sur la profondeur de pénétration des particules chargées à l'intérieur de l'émulsion.

Mais les difficultés rencontrées dans cette étude pour contrôler les paramètres qui interviennent dans la détermination de la sensibilité expliquent la dispersion des résultats publiés à ce jour et leur médiocre précision.

Dans une première partie, après avoir défini la sensibilité photographique, nous résumerons les travaux consacrés à cette étude ; dans une seconde partie, nous donnerons les résultats que nous avons obtenus.

A - GENERALITES

A.I - Définitions de la sensibilité photographique

I.1 - La méthode la plus logique est de définir la sensibilité photographique comme le rapport du nombre de grains noircis au nombre d'ions incidents par unité de surface, lorsque cette densité d'ions tend vers zéro.

BURLEFINGER [76], qui a proposé le premier cette définition, l'a modifiée ensuite, après avoir montré qu'il y avait proportionnalité entre le noircissement B et le nombre de grains noircis [35].

Il propose la définition suivante, que nous adopterons :

$$\epsilon = \lim_{q/s \to 0} \left(\frac{B}{\frac{q}{s}} \right) \qquad \text{(III.1)}$$

I.2 - Définitions équivalentes

2.a) Dans le domaine des faibles noircissements, nous avons :

$$D = -\log (I - B) \cong 0,43\ B \qquad \text{(III.2)}$$

Par conséquent, il est équivalent à un coefficient de proportionnalité près, de

définir la sensibilité comme le quotient :

$$\epsilon_D = \lim_{q/s \to O} \left(\frac{D}{\frac{q}{s}} \right) \qquad \text{(III.3)}$$

avec $$\epsilon_D = 0,43\ \epsilon \qquad \text{(III.4)}$$

2.b) Il est difficile de mesurer de très faibles valeurs de noircissement, par suite certains auteurs ont substitué à la détermination de la pente à l'origine de la courbe sensitométrique, la détermination de la densité d'*ions responsable d'un noircissement donné*.

Nous avons ainsi utilisé dans un travail antérieur [34], comme critère de sensibilité l'exposition $E_{0,2}$ correspondant à une densité optique égale à 0,2.

Puisque l'on a linéarité entre la densité d'ions et la densité optique jusqu'à 0,2 D_{max} environ (voir paragraphe B II.1), la relation entre $E_{0,2}$ et la sensibilité est alors, d'après (III.3) ; (II.17) et (II.18) ;

$$\epsilon_D = \frac{0,2}{\theta \,.\, E_{0,2}} \qquad \text{(III.5)}$$

2.c) L'inconvénient de cette méthode réside dans le fait qu'un seul couple de coordonnées de la fonction D = f (log E) est utilisé pour déterminer la sensibilité. En tenant compte de la linéarité entre la densité optique et la densité d'ions jusqu'à 0,2 D_{max} environ, nous pouvons calculer la sensibilité photographique comme moyenne des n déterminations individuelles :

$$\bar{\epsilon}_D = \frac{1}{n} \sum_i \frac{D_i}{\theta \,.\, E_{Di}} \qquad \text{(III.6)}$$

dans le domaine de validité de la relation linéaire entre la densité optique D_i et l'exposition correspondante E_{Di} .

2.d) L'emploi d'une expression mathématique représentant l'ensemble de la courbe sensitométrique permet de tenir compte, dans le calcul de la sensibilité, de toutes les valeurs de noircissement.

On obtient ainsi la quantité :

$$\epsilon = \frac{1}{\theta} \,.\, k_c \,.\, B_s \qquad \text{(III.7)}$$

Remarque - Nous avons vu, au chapitre II, que la quantité k_c est obtenue à quelques pour-cents près ; il semblerait qu'il puisse en être de même pour la sensibilité ϵ. En fait, le facteur de proportionnalité θ, fonction de la forme des images et du taux d'ions polychargés, est difficile à déterminer avec la même précision.

A.II - Revue bibliographique

II.1 - Variation de la sensibilité en fonction de l'énergie

Le tableau III.1 rassemble les résultats les plus importants publiés à ce jour dans ce domaine. En ce qui concerne les émulsions Ilford Q 2, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- OWENS et GIARDINO [77, 78], ont trouvé une proportionnalité directe entre "l'intensité

apparente" et l'énergie dans le domaine 3,75 à 45 keV.

Il n'est pas possible de relier, à la sensibilité précédemment définie, cette "intensité apparente", qui est calculée pour un même nombre d'ions. HONIG [79] fait remarquer que la relation est établie avec trois points (3,75 keV, 7,5 keV et 15 keV), puis étendue aux valeurs 30 et 45 keV en utilisant les ions deux fois et trois fois chargés, alors que les "intensités" sont calculées avec une courbe de calibrage établie pour des ions de 15 keV. Or cette courbe n'est valable que pour des ions de 15 keV puisque sa forme varie en fonction de l'énergie des ions.

- Le dernier travail est celui de HONIG [69] qui a déterminé la réponse de plusieurs émulsions en fonction de l'énergie des ions Cs^+ incidents. Pour s'affranchir de tout paramètre dû à l'appareil, la plaque photographique est placée avant le secteur magnétique, juste après le collecteur. La sensibilité est définie comme l'inverse du nombre d'ions/cm^2 nécessaires pour obtenir la moitié du noircissement à saturation B_s. Les résultats montrent que la sensibilité ne peut pas être représentée par une fonction simple ; elle croît de moins en moins vite à mesure que l'énergie augmente.

II.2 - Variation de la sensibilité en fonction de la masse

WAGNER et MAI [37] proposent de représenter, de façon simplifiée, l'ensemble des résultats publiés à ce jour dans ce domaine, par une loi générale :

$$\epsilon_r (X) = \frac{a + M_Y^n}{a + M_X^n} \qquad \text{(III.8)}$$

ϵ_r est la sensibilité relative de l'élément X de masse M_X par rapport à l'élément de référence Y de masse M_Y.

a et n sont des paramètres dépendant de l'émulsion, de l'énergie des ions et du révélateur utilisé.

$$0 < a < 30$$
$$0,28 < n < 1$$

Le tableau III.2 donne les valeurs des paramètres a et n pour différents auteurs [76, 31, 78, 37] l'élément de référence étant l'étain.

Nous avons comparé, dans un travail antérieur [34] les sensibilités respectives des émulsions Ilford Q 2 et Kodak SC 5, pour l'énergie 20 keV dans le domaine de masse 6 à 238. La sensibilité était définie comme l'inverse de l'exposition $E_{0,2}$ en tenant compte des facteurs correctifs dont il a précédemment été question. Avec l'émulsion Ilford Q 2, la sensibilité tend vers une valeur maximale vers les faibles masses alors que du fer à l'uranium, la sensibilité diminue d'un facteur trois environ.

Avec l'émulsion Kodak Pathé SC 5 qui est beaucoup plus sensible que la précédente, la variation de sensibilité est aussi plus importante du lithium à l'uranium.

B - ETUDE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale de l'effet d'énergie des ions sur les émulsions Ilford Q 2 a été entreprise dans les conditions suivantes :

- Domaine d'énergie : 6 à 26 keV ;

TABLEAU III.1 - PRINCIPAUX RESULTATS CONCERNANT L'ETUDE DE LA SENSIBILITE EN FONCTION DE L'ENERGIE

Auteurs	Emulsion testée	Domaine d'énergie	Ions utilisés	Résultats
Bainbridge (42)	Eastman X - ray	$\leq$ 1,8 keV	Li^+, Na^+, K^+ Rb^+ Cs^+	$D = kE^{4,2}$ pour $D \leq 0,3$
Brix (36)	Ilford Q 1	5 $\leq E \leq$ 17 keV	H^+	$\varepsilon = k\,E^{2/3}$
Burlefinger et Ewald (35 et 76)	Ilford Q 1	7 $\leq E \leq$ 22 keV	H_2^+, D_2^+, A^+ H^+	$\varepsilon = kE$ $\varepsilon \to \varepsilon_{max}$ quand $E_{H^+} \to$ 20 keV $\varepsilon \to \varepsilon_{max}$ quand $E_{H_2^+} \to$ 40 keV
Owens et Giardino (78 et 79)	Ilford Q 2	3,75 $\leq E \leq$ 15 keV 30 et 45 keV	C^+, Si^+, Zn^+, Mo^+ Pt^+, Sn^+ Si^{2+}, Mo^{2+}	$I = k\,E$
Wagner (58)	Ilford Q 2	2,5 $\leq E \leq$ 20 keV	Hg^+, He^+, N^+, Ne^+ Ne^+, Kr^+, Xe^+, Hg^+	$N^* = (0,6\,E^{-0,33} + 1,1\,E^{-1,7}\,M)\,10^8$ ions/cm^2 N^* = Densité d'ions pour obtenir un Noircissement B = 0,3
Wagner et Mai (70)	Agfa Schumann	0,25 $\leq E \leq$ 2,5 keV	H^+, Ar^+, Xe^+	$\varepsilon = E^{2,7}$
Honig (79)	Ilford Q 2	0,3 $\leq E \leq$ 20 keV	Cs^+	$0,3 \leq E \leq 3$ $S = kE^{3,4}$ $3 \leq E \leq 10$ $S = kE^{2,1}$ $10 \leq E \leq 20$ $S = kE^{3/4}$

TABLEAU III.2 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES PRINCIPAUX RESULTATS RELATIFS A LA SENSIBILITE EN FONCTION DE LA MASSE

AUTEUR	EMULSION	ENERGIE DES IONS	DOMAINE DE MASSE	PARAMETRE a	PARAMETRE n
Burlefinger	Ilford Q 1	17,5 keV	1 à 129	0	0,5
Rudloff	Ilford Q 1	17,5 keV	1 à 40	1,5	0,66
Rudloff	Ilford Q 1	9 keV	1 à 40	2,33	0,93
Owens	Ilford Q 1	15 keV	12 à 190	0	0,5
Jansen	Ilford Q 1	?	?	10 à 30	1
Wagner	Ilford Q 2	20 keV	12 à 238	5	1
Wagner	Orwo UV 2	20 keV	12 à 238	0	0,28

- Développement des plaques avec un révélateur solvant qui accroît la sensibilité des émulsions (cf. chapitre IV) ;
- Enregistrement des spectres de masse de trois éléments de masse très différente, ce qui permet de déterminer l'effet d'énergie dans les domaines des masses légère (carbone), moyenne (fer), lourde (uranium).

Cette étude de l'effet d'énergie a été complétée par une nouvelle étude de l'effet de masse des ions, en utilisant un révélateur solvant pour développer les émulsions.

B. I - Enregistrement des spectres de masse : Conditions opératoires

L'appareil utilisé (spectrographe SM 602 de C.S.F.) possède une lentille électrostatique transversale placée entre la source et le secteur électrostatique. Un tel dispositif permet de supprimer ou tout au moins de réduire la divergence transversale du faisceau d'ions [23].

I.1 - Etude de l'effet d'énergie des ions

- Des échantillons de graphite, fer et uranium de haute pureté ont été utilisés pour cette étude.
- La sensibilité étant calculée pour de faibles valeurs du noircissement, on a été conduit à employer des éléments possédant au moins un isotope de faible abondance ; les expositions ont été faites de façon à obtenir des noircissements voisins de la valeur D = 0,2.
- Pour un élément donné, huit spectres de masse ont été enregistrés avec des tensions d'accélération croissante de 6,5 kV à 26,6 kV. D'une plaque à une autre l'ajustement du champ magnétique a permis de conserver constant le parcours des ions.
- Sur chaque plaque, un spectre de masse de chacun des trois éléments Fe, C, U a été enregistré avec en général la même tension d'accélération (figure III.1).
- Les conditions d'étincelage ont été maintenues constantes dans la mesure du possible afin que le taux de polychargés reste constant.
- Les différentes conditions d'enregistrement des spectres sont rassemblées dans le tableau III.3.

I.2 - Etude de l'effet de masse des ions

- Les mêmes remarques concernant la pureté des matériaux utilisés, le choix des éléments et des expositions peuvent être faites pour cette étude.
- La tension d'accélération des ions a été fixée à 20 kV, valeur habituellement employée en analyse par spectrographie de masse à étincelles.
- Pour tenir compte d'une éventuelle variation de sensibilité d'une plaque photographique à une autre, un spectre de fer a été préalablement enregistré sur chaque plaque d'étude.
- Le champ magnétique est ajusté pour chaque élément de façon à enregistrer le spectre de masse de celui-ci juste à côté du spectre du fer, et à conserver constant le parcours des ions (figure III.2).
- Les différentes conditions d'enregistrement des spectres sont rassemblées dans le tableau III.4.

I.3 - Développement et exploitation des spectres de masse

Toutes les plaques ont été développées avec le révélateur M K 9 pendant trois

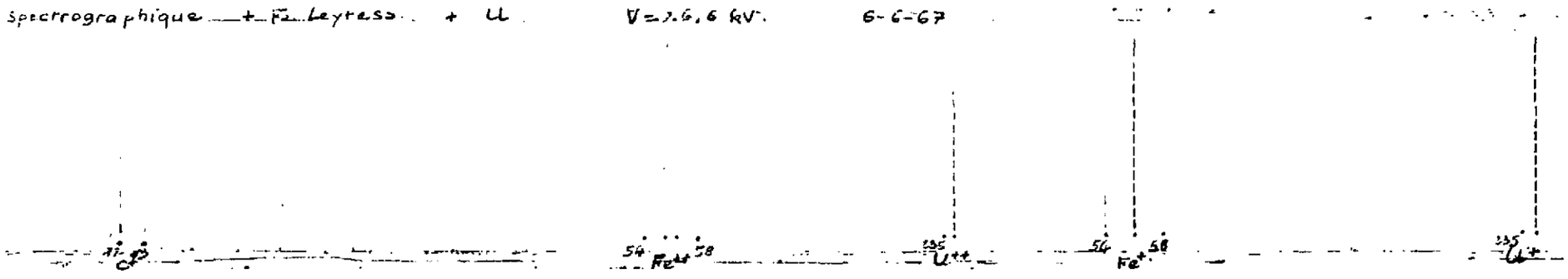


Figure III.1 – Etude de l'effet d'énergie. Spectres de masse de U, Fe, C pour la tension d'accélération des ions V = 26,6 kV

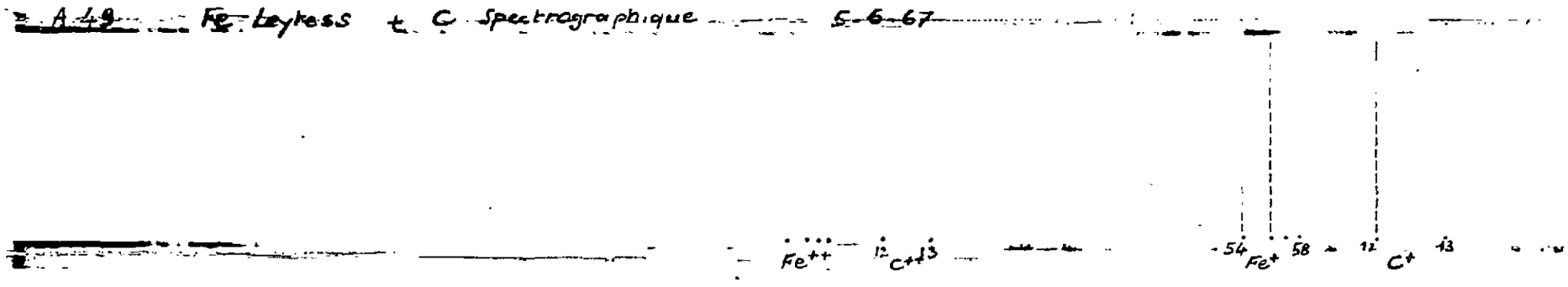


Figure III.2 – Etude de l'effet de masse. Spectres de masse de C et Fe pour la tension d'accélération V = 20 kV

minutes 30 secondes à 20°C (voir la composition du révélateur au chapitre VI).

Les raies ont été enregistrées avec un microdensitomètre à double faisceau dans les conditions suivantes :

- Objectif 10 ;
- Coin densitométrique : densité maximale 1, sensibilité 1 cm = 0,05 ;
- Fente d'analyse : 0,03 mm x 1 mm.

Les mesures d'une part des sommets de raie, d'autre part des largeurs à mi-hauteur - pour des noircissements faibles - permettent d'obtenir les densités optiques et les largeurs des images.

B. II - Résultats

II.1 - Linéarité de la relation entre la densité optique et l'exposition pour les faibles noircissements.

En portant dans un graphique, en coordonnées linéaires, la densité optique en fonction de l'exposition correspondante, on obtient une droite passant par l'origine jusqu'à des valeurs voisines de 0,2, parfois 0,3 ou même 0,4 (fig. III.3).

II.2 - Détermination de la sensibilité

La sensibilité est calculée à partir de la formule III.6, en tenant compte de la formule II.18, donnant θ, il vient :

$$\bar{\epsilon}_D = \frac{I}{n} \sum_i \frac{D_i \times h \times l_i}{2 \times a \times E_{Di}} \cdot (1 + 2\zeta_2 + 3\zeta_3) \cdot e \qquad \text{(III.9)}$$

2.a) Sensibilité en fonction de l'énergie

Pour un élément donné, nous supposerons que le taux de polychargés reste constant d'un enregistrement à un autre, ainsi que la longueur h des raies.

Il reste alors à déterminer le terme :

$$\delta = \frac{D_i \times l_i}{2 \times a \times E_{Di}} \qquad \text{(III.10)}$$

dont la valeur moyenne :

$$\bar{\delta} = \frac{I}{n} \sum_i \delta_i$$

est une mesure de la sensibilité $\bar{\epsilon}_D$ à un coefficient de proportionnalité près.

Le tableau III.5 montre des exemples de traitement des données pour aboutir au terme $\bar{\delta}$.

La figure III.4 montre les courbes expérimentales : les points sur une même verticale proviennent de la même plaque.

Le tableau III.6 rassemble les résultats obtenus.

Les coefficients de variation affectant chaque valeur de la sensibilité sont importants, en particulier dans le cas du carbone pour les valeurs de l'énergie > 11 keV.

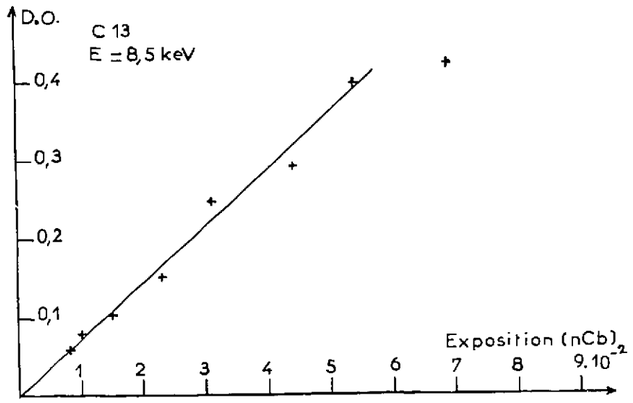
Cela tient en partie à la médiocre précision avec laquelle sont mesurées les largeurs d'image, surtout lorsque celles-ci sont très fines, comme c'est le cas pour le carbone.

TABLEAU III.3 - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE MASSE

N° Plaques	CARBONE		F E R		URANIUM	
	Tension kV	B Gauss	Tension kV	B Gauss	Tension kV	B Gauss
A 54	26,6	10 000	26,6	8 200	26,6	13 400
A 55	23	9 300	23	7 600	23	12 400
A 56	20	8 650	20	7 100	20	11 600
A 57	17	8 000	17	6 550	17	10 700
A 58	15,5	7 650	14	5 950	14	9 700
A 59	11,2	6 500	11	5 250	11	8 600
A 60	8,5	5 650	8,5	4 620	8,5	7 500
A 61	6,5	4 950	6,5	4 050	6,5	6 600
Fente	120 µ		30 µ		30 µ	
Distance des raies au bout de la plaque	6 cm		25 cm		32 cm	

TABLEAU III.4 - CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES SPECTRES DE MASSE

Elément	N° Plaque	Champ Magnétique Gauss	Tension d'Accélération kV	Expositions nCb	Fente Source	Tension d'Etincelle
Fer (Leytess)	A 41 A 42 A 43 A 44 A 45 A 49 A 50	7 100	20	0,01 à 0,001	30 µ	25 kV
Carbone	A 49 A 50	3 100	20	0,02 à 0,003	120 µ	25 kV
Paladium	A 41	8 800	20	0,01 à 0,006	30 µ	25 kV
Platine	A 42 A 43	11 900	20	1 à 0,1	30 µ	25 kV
Uranium	A 44 A 45	13 500	20	0,03 à 0,01 3 à 0,3	30 µ	25 kV



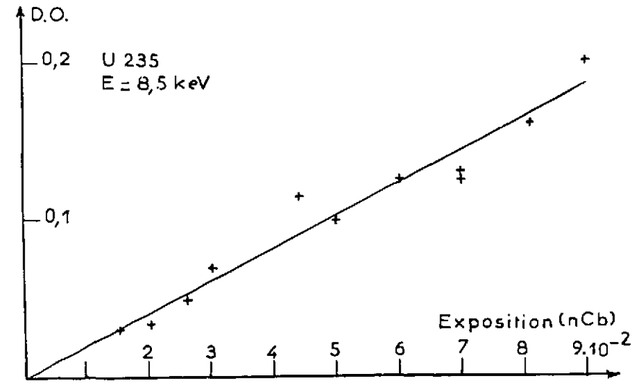


Figure III.3 - Linéarité de la relation D = f(E) pour les faibles densités optiques

2.b) Sensibilité en fonction de la masse - Calcul du taux de polychargés

On peut montrer facilement que le taux d'ions bichargés par rapport au nombre d'ions mono-chargés vaut :

$$\zeta_2 = \frac{\epsilon^{++}}{\epsilon^{+}} \cdot \frac{E_D^{+}}{E_D^{++}} \cdot \frac{h^{++}}{h^{+}} \cdot \frac{l^{++}}{l^{+}} \qquad \text{(III.12)}$$

E_D^{+} est une exposition telle que l'on obtienne avec les ions monochargés une raie de densité optique D.

E_D^{++} est une autre exposition telle que l'on obtienne avec les ions bichargés du même isotope une raie de même densité optique D.

l^{+} et l^{++} sont les largeurs d'images respectives des ions monochargés et bichargés.

ϵ^{+} est la sensibilité de l'émulsion aux ions monochargés accélérés sous la tension V.

ϵ^{++} est la sensibilité de l'émulsion aux ions bichargés accélérés sous la même tension V.

On suppose que ϵ^{++} pour la tension V est égal à ϵ^{+} pour la tension 2 V, c'est-à-dire que la sensibilité ne dépend que de l'énergie des ions pour une masse donnée et est indépendante de leur charge.

La courbe précédente donnant la variation de sensibilité en fonction de l'énergie, extrapolée jusqu'à la valeur de l'énergie 40 keV permet de déterminer les rapports $\frac{\epsilon^{+}(V)}{\epsilon^{+}(2V)}$ pour les trois éléments C, Fe, U.

Ces valeurs portées dans le graphique III.5 permettent de tirer les facteurs correctifs suivants :

Elément	$\frac{\epsilon^{+}\ (20\ keV)}{\epsilon^{+}\ (40\ keV)}$
C	1
Fe	0,9
Pd	0,8
Pt	0,6
U	0,5

Notons que l'utilisation de la formule d'OWENS [78] conduirait à utiliser pour tous les éléments un facteur correctif égal à 0,5.

On détermine en général les expositions E_D^{+} et E_D^{++} pour la valeur de référence D = 0,2.

Rappelons en effet que dans la méthode de dépouillement des spectres décrite par DESJARDINS [67], on utilise le facteur E_{40} qui est tel que :

$$E_{40} = 4 \cdot E_{0,2} \qquad (III.13)$$

par suite :

$$\zeta_2 = \frac{\epsilon^{++}}{\epsilon^{+}} \cdot \frac{h^{++}}{h^{+}} \cdot \frac{E_{40}^{+} / l^{+}}{E_{40}^{++} / l^{++}} \qquad (III.14)$$

Dans le cas de cette étude, il est possible d'utiliser plusieurs valeurs de noircissement dans le domaine de validité de la relation linéaire entre la densité optique et l'exposition.

En posant :

$$\delta^{++} = \frac{D \cdot l^{++}}{2 \cdot a \cdot E_D^{++}} \qquad (III.15)$$

et

$$\overline{\delta}^{++} = \frac{1}{n} \sum_i \frac{D_i \cdot l_i^{++}}{2 \cdot a \cdot E_{D_i}^{++}} \qquad (III.16)$$

on obtient :

$$\zeta_2 = \frac{\epsilon^{++}}{\epsilon^{+}} \cdot \frac{h^{++}}{h^{+}} \cdot \frac{\overline{\delta}^{++}}{\overline{\delta}^{+}} \qquad (III.17)$$

Les valeurs $\overline{\delta}^{+}$ et $\overline{\delta}^{++}$ ont été déterminées, puis le taux d'ions bichargés en supposant égales les longueurs d'image h^{+} et h^{++} (tableau III.7).

Le taux d'ions trois fois chargés est, dans tous les cas, négligeable. On peut

TABLEAU III.5 - TRAITEMENT DES DONNEES

FER 57 - Tension 6,5 kV				URANIUM 235 - Tension 20 kV			
Exposition nCb	D. O.	$\frac{1}{10^{-2}}$ mm	$\delta = \frac{D \times l}{E \times a}$ D.O./nCb/mm	Exposition nCb	D. O.	$\frac{1}{10^{-2}}$ mm	$\delta = \frac{D \times l}{E \times a}$ D.O./nCb/mm
0,08	0,265	17	26,4	0,012	0,28	6	194
0,06	0,26	16	32,5	0,010	0,16	9,5	211
0,05	0,21	16	31,5	0,009	0,14	8	173
0,04	0,155	15	27,3	0,008	0,12	9	184
0,035	0,15	16	32,2	0,0068	0,10	9	184
0,030	0,175	16	43,5	0,0056	0,092	8	183
0,024	0,145	15	42,5	0,0025	0,045	7,5	187
0,018	0,09	16	38,6	0,0056	0,09	8	179
0,012	0,06	16	37,5	0,0049	0,075	7	154
0,010	0,047	16	35,6	0,0038	0,06	9	189
0,0076	0,035	16	34,5	0,0030	0,05	7	162
$\delta = 34,9 \pm 5,3$				$\delta = 182 \pm 15,8$			

TABLEAU III.6 - SENSIBILITE EN FONCTION DE L'ENERGIE

N° Plaque	CARBONE 13			FER 57 - 58			URANIUM 235		
	Energie keV	$\delta = \frac{D \times l}{E \times a}$	Coefficient Variation	Energie keV	$\delta = \frac{D \times l}{E \times a}$	Coefficient Variation	Energie keV	$\delta = \frac{D \times l}{E \times a}$	Coefficient Variation
A 61	6,5	157 ± 18	11,5 %	6,5	34,9 ± 5,3	15,1 %	6,5	16,8 ± 4,4	26 %
A 60	8,5	226,5 ± 8,2	3,6 %	8,5	100 ± 17,6	17,6 %	8,5	21 ± 3,75	17,8 %
A 59	11,2	584 ± 96,5	16,5 %	11	187 ± 11,6	6,2 %	11	43,8 ± 7,3	16,7 %
A 58	15,5	605 ± 250	41 %	14	344 ± 73	21,2 %	14	94,6 ± 13,4	14,2 %
A 57	17	787 ± 206	26 %	17	432 ± 51,6	12 %	17	146,6 ± 36,7	25 %
A 56	20	559 ± 128	23 %	20	396,5 ± 36	9,1 %	20	182 ± 16	8,8 %
A 55	23	585 ± 143	24,4 %	23	428 ± 55,4	12,8 %	23	365,4 ± 91	25 %
A 54	26,6	707 ± 199,7	28,2 %	26,6	468 ± 45,5	9,7 %	26,6	455,6 ± 53,5	11,7 %

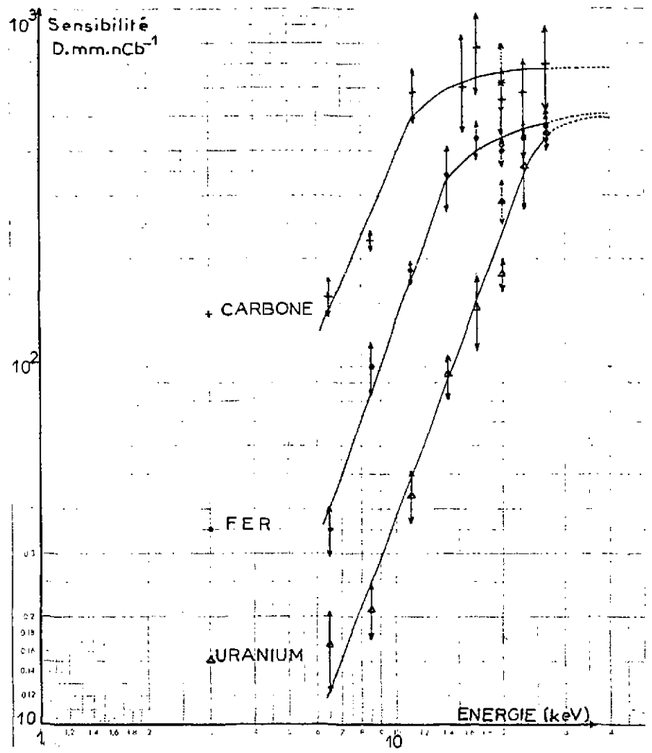


Figure III.4 – Sensibilité en fonction de l'énergie

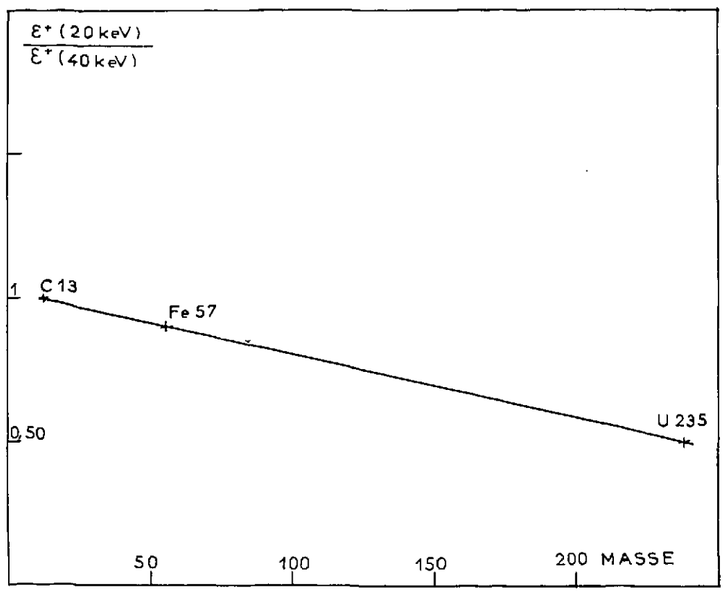


Figure III.5 – Rapport des sensibilités pour les énergies 20 keV et 40 keV en fonction de la masse des ions

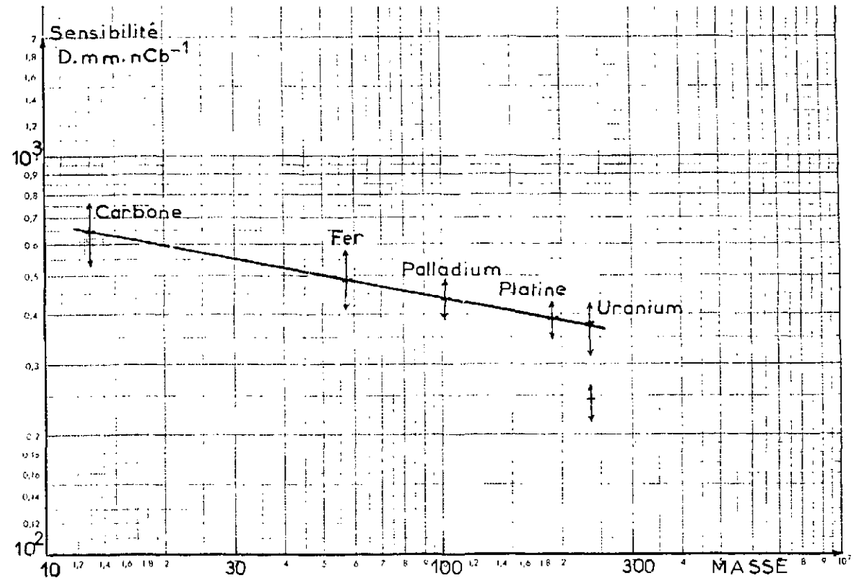


Figure III.6 – Sensibilité en fonction de la masse

Energie des ions : 20 keV
Emulsion : ILFORD Q 2

alors calculer le terme $(I + 2\zeta_2)\ \overline{\delta^+}$ qui est corrigé des fluctuations de sensibilité d'une plaque à une autre.

On obtient ainsi pour chaque élément une valeur moyenne proportionnelle à la sensibilité (tableau III.8, figure III.6).

Nous avons enfin calculé la sensibilité relative ϵ_r pour chaque élément X par rapport à la sensibilité du fer, soit :

$$\epsilon_r\,(X) = \frac{I + 2\zeta_2\,(X)}{I + 2\zeta_2\,(Fe)} \cdot \frac{\overline{\delta}\,(X)}{\overline{\delta}\,(Fe)} \qquad (III.18)$$

B. III – Discussion des résultats

Les résultats obtenus montrent que, en utilisant pour le développement des plaques un révélateur solvant :

– Dans le domaine des faibles énergies, la sensibilité varie avec l'énergie des ions suivant la relation approximative :

$$\epsilon = k_E \cdot E^{9/4} \qquad (III.19)$$

k_E constante.

– Lorsque l'énergie croît, la sensibilité tend vers une valeur limite obtenue avec le carbone pour une énergie voisine de 14 keV, avec le fer voisine de 25 keV, avec l'uranium voisine de 40 keV.

TABLEAU -III.7 - CALCUL DU TAUX D'IONS 2^+ -

Elément	Isotopes	N° Plaque	$\bar{\sigma}^+$ mm/nCb	Coefficient de variation	$\bar{\sigma}^{++}$ mm/nCb	Taux d'ions 2^+ ζ_2
C	13	A 49	665 ± 103	15,5 %	25	0,04
		A 56	559 ± 128	23 %	39	0,07
Fe	57	A 41	409 ± 80	19,5 %	33,7	0,075
	58	A 42	450 ± 67	14,8 %	34	0,07
		A 43	397 ± 78	19,6 %	42,6	0,10
		A 45	398 ± 53	13,3 %	50,2	0,11
		A 49	457 ± 98	21 %	38,1	0,075
		A 56	396,5 ± 36	9 %	61	0,135
Pd	102	A 41	360 ± 42	11,6 %	35	0,08
Pt	190	A 42	302 ± 28	9,3 %	86	0,17
		A 43	270 ± 32	12 %	80,8	0,18
U	234	A 45	278 ± 43	15,5 %	103	0,185
	235	A 56	182 ± 16	8,8 %	66	0,18

TABLEAU III.8 - SENSIBILITE EN FONCTION DE LA MASSE -

Elément	N° Plaque	$\bar{\sigma}^+$	$\bar{\sigma}^+(1 + 2\zeta_2)$	Correction de fluctuation de sensibilité	Valeur moyenne	Sensibilité relative par rapport au fer
C	A 49	665 ± 103	715 ± 111	675 ± 105	650 ± 124	1,31 ± 0,19
	A 56	559 ± 128	640 ± 146	625 ± 143		
Fe	A 41	409 ± 80	470 ± 92		496 ± 80	1
	A 42	450 ± 67	512 ± 76			
	A 43	397 ± 78	475 ± 93			
	A 45	398 ± 53	485 ± 64			
	A 49	457 ± 98	525 ± 113			
	A 56	396,5 ± 36	507 ± 46			
Pd	A 41	360 ± 42	417 ± 49	440 ± 52	440 ± 52	0,89 ± 0,12
Pt	A 42	302 ± 28	405 ± 37	392 ± 36	388 ± 40	0,78 ± 0,10
	A 43	270 ± 32	368 ± 43	384 ± 45		
U	A 45	278 ± 43	368 ± 59	376 ± 60	376 ± 60	0,76 ± 0,16
	A 56	182 ± 16	248 ± 22	243 ± 21	243 ± 21	0,5 ± 0,09

- La loi de variation de sensibilité en fonction de la masse, à énergie constante, dépend donc du niveau d'énergie auquel on se place. Pour la valeur 20 keV, cette loi peut être assimilée à la relation :

$$\epsilon = k_m \cdot M^{-0,2} \qquad k_m \text{ constante.} \qquad \text{(III.20)}$$

ou encore en tenant compte de (III.8) : $\epsilon_r(X) = (\frac{56}{M_x})^{0,2}$ (III.20 bis)

- On a donc avantage à utiliser en analyse quantitative par spectrographie de masse, une tension d'accélération aussi élevée que possible : on réduit ainsi l'écart de sensibilité photographique entre les éléments de masse différente.

- Enfin, l'emploi d'un révélateur solvant, qui accroît la sensibilité des émulsions aux ions, réduit aussi cet écart.

C - ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS

Il est logique d'admettre que la gélatine recouvrant les grains d'halogénure d'argent de l'émulsion absorbe une partie des ions et limite ainsi la sensibilité. En supposant alors qu'un grain atteint par un ion devient développable, on peut relier la sensibilité à la profondeur de pénétration des ions dans l'émulsion.

Ce modèle du mécanisme d'action des ions a été étudié par BURLEFINGER [35] qui trouve une bonne concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de la sensibilité. Cependant, BAINBRIDGE [42] avait conclu d'une autre étude que la seule pénétration des ions dans l'émulsion ne peut expliquer les résultats.

C.I - Détermination théorique de la profondeur de pénétration des ions dans la gélatine

I.1 - Calcul du parcours moyen d'une particule dans le milieu d'impact

La perte d'énergie dE_c de l'ion par unité de longueur dR s'écrit :

$$\frac{dE_c}{dR} = - Na\,(Se + Sn) \qquad \text{(III.21)}$$

Na nombre d'atomes rencontrés dans le milieu d'impact
Sn section efficace d'arrêt nucléaire des atomes du milieu d'impact
Se section efficace d'arrêt électronique du milieu d'impact.

D'après la théorie de LINDHARD et SCHARFF [82, 83, 84] dans le domaine d'énergie 1 à 100 keV, le pouvoir d'arrêt électronique est proportionnel à la vitesse v de la particule incidente et le pouvoir d'arrêt nucléaire indépendant de la vitesse. D'autre part, le pouvoir d'arrêt électronique est faible devant le pouvoir d'arrêt nucléaire.

On peut écrire :

$$\frac{dE_c}{dR} = - Na\,(A + Bv) \qquad \text{(III.22)}$$

A et B sont indépendants de v dans le domaine d'énergie considéré et varient avec le numéro atomique de la particule incidente.

En intégrant l'expression précédente, on obtient le parcours moyen de la parti-

cule d'énergie initiale E_c, dans le milieu d'impact :

$$\bar{R} = - \frac{I}{Na} \int_o^{E_c} \frac{dE_c}{A + Bv} \qquad (III.23)$$

Comme $dE_c = mv\ dv$, il vient par intégration :

$$\boxed{\bar{R} = \frac{m}{Na \cdot B} \left[v - \frac{A}{B} \log \left(I + \frac{B}{A} v \right) \right]} \qquad (III.24)$$

Les expressions A et B, tirées des travaux de LINDHARD, sont les suivantes :

$$A = Sn = \frac{\pi^2}{2,7183} \cdot e^2 \cdot a_o \cdot \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2} \qquad (III.25)$$

$$Bv = Se = Z_1^{\frac{1}{6}} \cdot 8\pi e^2 \cdot a_o \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \cdot \frac{v}{v_o} \qquad (III.26)$$

a_o et v_o sont des constantes relatives au proton
Z_1 numéro atomique de la particule incidente
M_1 nombre de masse de la particule incidente
Z_2 numéro atomique des atomes de la cible
M_2 nombre de masse des atomes de la cible
e charge de l'électron .

I.2 – Application à la détermination du parcours moyen des ions dans la gélatine

Les relations (III.24) et suivantes s'appliquent en supposant que la gélatine est un milieu amorphe dans lequel les atomes sont répartis au hasard, c'est-à-dire que les collisions nucléaires élémentaires sont indépendantes.

D'après les valeurs communiquées par la firme Ilford [85], les proportions relatives des éléments, déduites de la composition en poids sont $(C_{67}H_{109}O_{25}N_{20})_n$ et la densité de la gélatine est 1,25.

On en déduit le nombre d'atomes par unité de volume :

$$Na = \frac{1,25}{1593} \times 6.10^{23} \times (67 + 109 + 25 + 20)$$

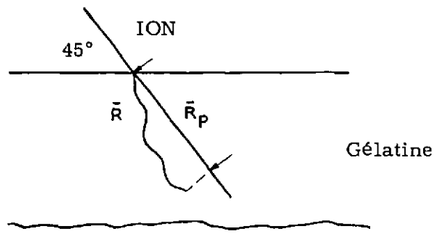
$$Na = 1,04.10^{23} \text{ Atomes/cm}^3$$

Les sections efficaces Se et Sn sont calculées en faisant la somme des sections efficaces pour tous les atomes constituant le milieu, pondérées par leur fraction atomique.

Ces calculs ont été effectués pour des particules de masse différente et pour

les énergies 10 et 20 keV. On obtient ainsi les parcours moyens $\bar{R}$.

A partir de ces résultats, nous avons calculé le parcours moyen $\frac{\bar{R}_p}{\sqrt{2}}$ (figure III.7).



Nous avons utilisé pour ce calcul la relation de LINDHARD [77] :

$$\bar{R}_p = \frac{\bar{R}}{1 + \frac{1}{3} \frac{M_2}{M_1}} \qquad (III.27)$$

en prenant comme valeur M_2 une masse atomique moyenne pour la gélatine, soit $\bar{M}_2 = 7,2$.

Le tableau III.9 donne l'ensemble des valeurs calculées.

GLOTIN [86] en utilisant la même théorie de LINDHARD trouve que le parcour moyen d'un ion P 31 d'énergie 20 keV dans une cible de silicium est :

$$\bar{R} = 357 \text{ Å} \quad \text{soit} \quad \bar{R}_p = 250 \text{ Å}$$

Avec une autre méthode de calcul, il trouve $\bar{R}_p = 270$ Å, valeur en accord avec les résultats expérimentaux, ce qui montre que la théorie de LINDHARD conduit à une valeur approchée satisfaisante des profondeurs de pénétration. Il n'existe pas à ce jour de résultats expérimentaux concernant la pénétration d'ions lourds d'énergie de l'ordre du keV dans les émulsions. OWENS [13] indique qu'en extrapolant des résultats obtenus avec des émulsions nucléaires on obtiendrait une valeur de la pénétration de 0,2 μ pour des ions de masse ≤ 4 d'énergie 10 à 20 keV.

C.II – Discussion de l'interprétation des résultats basée sur la profondeur de pénétration des ions

Considérons le modèle de l'émulsion Ilford Q 2 tel qu'il ressort du travail de WERNER [49] :

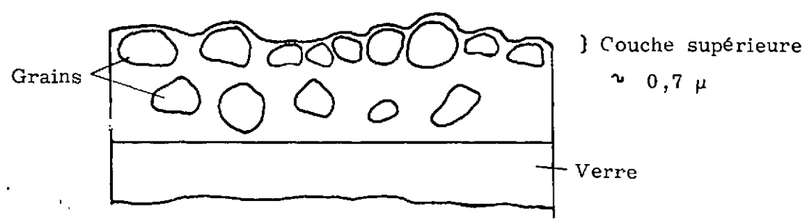


Figure III.8 – Modèle de l'émulsion Q 2

Les grains d'halogénure d'argent sont concentrés à la surface de l'émulsion et recouverts d'une fine couche de gélatine de 250 Å. WAGNER [87] a trouvé des valeurs d cette épaisseur comprises entre 200 et 400 Å .

On peut expliquer à l'aide de cette figure et du tableau III.9 que la sensibilité de l'émulsion aux ions carbone augmente peu lorsque l'énergie croît de 10 keV à 20 keV puisque la plus grande partie des grains est dans le domaine de pénétration des ions d'énergie $\geqslant$ 10 keV.

Mais il est impossible d'expliquer la sensibilité de l'émulsion aux ions uranium qui ne pénètreraient, d'après les calculs précédents, que d'une cinquantaine d'Å dans l'émulsion.

D'autre part, si le modèle basé sur la profondeur de pénétration des ions était correct, la sensibilité de l'émulsion serait plus grande pour les ions Fe^+ de 10 keV que pour les ions U^+ de 20 keV. Or, expérimentalement, on observe l'inverse.

Il semble donc que, ou bien les valeurs des profondeurs de pénétration calculées à l'aide de la théorie de LINDHARD soient trop faibles, en particulier pour les fortes masses, ou bien que la sensibilité provienne d'un autre facteur que le choc direct ion → grain.

Il serait intéressant de pouvoir déterminer expérimentalement les profondeurs de pénétration des ions dans la gélatine dans le domaine des basses énergies pour lever l'une des indéterminations précédentes.

TABLEAU III.9 - DETERMINATION THEORIQUE DES PROFONDEURS DE PENETRATION DES IONS DANS LA GELATINE -

Elément	Isotope	Energie keV	$\bar{R}$ Å	$\bar{R}_p$ Å	$\bar{R}_p / \sqrt{2}$
Li	6	20	1 700	1 200	850
		10	1 100	800	565
C	13	20	930	770	545
		10	540	450	320
Fe	57	20	250	240	170
		10	130	125	89
W	184	20	110	110	78
		10	55	55	39
U	235	20	80	80	57
		10	40	40	28

CHAPITRE IV

L'IMAGE LATENTE FORMEE PAR LES PARTICULES CHARGEES

INTRODUCTION

Plusieurs faits montrent que le mode d'action des particules chargées sur l'émulsion photographique ne peut être considéré comme une collision simple ion → grain.

En effet, on ne peut expliquer ainsi ni la sensibilité de l'émulsion aux ions de masse lourde, ni comme nous le verrons dans ce chapitre, la variation de sensibilité d'une même émulsion suivant le révélateur utilisé. Il nous faudra donc examiner le rôle du grain d'halogénure d'argent qui constitue l'élément amplificateur du détecteur photographique.

La première partie sera consacrée au développement des émulsions photographiques et dans la seconde partie, nous verrons comment se présente l'image latente formée par les particules chargées.

Précisons que dans toute cette étude, l'énergie des ions a été fixée à 20 keV.

A - DEVELOPPEMENT DES EMULSIONS SENSIBLES

A.I - Physico-chimie du développement

I.1 - Composition chimique du révélateur

Le développement est fonction du potentiel d'oxydo-réduction du révélateur et par suite du pH de la solution, qui contient essentiellement les produits suivants :

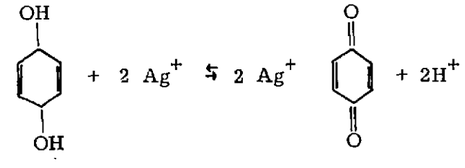
1.a) Un réducteur

On utilise surtout les polyphénols : hydroquinone, pyrogallol ; les aminophénols : p-méthyl-aminophénol (appelé métol, génol, Elon, rhodol), phénidone, N-parahydroxyphénylglycine appelé glycin, les diamines (p-phénylène diamine) des composés pyrazolidones (acide ascorbique).

Le réducteur est la substance active du révélateur, on peut schématiser son action sur les ions argents par la relation :

Forme réduite du réducteur x nAg^+ ⇄ forme oxydée du révélateur + nAg .

Exemple :



1.b) Une substance alcaline qui neutralise l'acide HBr formé et maintient le pH à une valeur élevée. Le carbonate de sodium ou de potassium, le phosphate disodique, le métaborate de sodium sont les produits les plus employés.

1.c) Un antioxydant qui protège le réducteur de l'oxygène atmosphérique en agissant sur les produits formés au cours du développement. On utilise surtout le sulfite de sodium, quelquefois le métabisulfite $K_2S_2O_5$ transformé en sulfite neutre par l'addition de potasse.

1.d) Un antivoile qui est le plus souvent du bromure de potassium. L'addition d'ions Br^- augmente la barrière de potentiel électrostatique autour des cristaux et protège les grains non exposés de l'action du révélateur.

L'usage prolongé du révélateur augmente par ailleurs, la concentration en ions Br^- et diminue donc son efficacité.

1.e) Eventuellement, un solvant des halogénures. Outre le sulfite de sodium, on peut employer en faible quantité le thiocyanate de potassium ou le thiosulfate de sodium.

I.2 - Révélateur de surface, révélateur solvant, développement interne

2.a) On appellera révélateur de surface un révélateur ne contenant aucun produit susceptible de dissoudre l'halogénure d'argent. La réduction de l'argent a lieu initialement à la surface du cristal, la courbe sensitométrique obtenue sera celle de l'image latente superficielle.

2.b) On appellera révélateur solvant un révélateur contenant au moins un solvant de l'halogénure d'argent : la réduction des ions Ag^+ peut commencer en tout point du grain d'halogénure d'argent. On obtient ainsi la courbe sensitométrique de l'image latente totale.

2.c) On appellera développement interne une technique suivant laquelle le révélateur solvant est utilisé après l'action d'une solution oxydante sur l'émulsion. La réduction des ions Ag^+ ne peut commencer qu'aux endroits où subsistent des atomes d'argent, c'est-à-dire à l'intérieur du grain. On obtiendra ainsi la courbe sensitométrique de l'image interne.

A.II - Comparaison des courbes sensitométriques de l'image interne, de l'image de surface, de l'image totale

La faible profondeur de pénétration des ions d'énergie moyenne fait supposer que l'action de ceux-ci est limitée à la fois aux grains voisins de la surface et aux couches superficielles du cristal d'halogénure d'argent.

Ainsi KENNICOTT [54], faisant cette hypothèse, proposa un révélateur de surface pour développer les émulsions sensibles en spectrographie de masse. Puis faisant l'hypothèse inverse, c'est-à-dire que l'image latente formée par les ions est à l'intérieur du cristal, il proposa ensuite un développement interne [55].

Au cours de l'étude des émulsions expérimentales Kodak Pathé type SC 5, une observation intéressante avait été faite :

Deux plaques photographiques de deux lots différents avaient des sensibilités voisines aux photons, mais exposées aux ions, elles présentèrent des différences de sensibilité d'un facteur 5. On s'aperçut ensuite que les sensibilités internes des émulsions de chaque lot étaient aussi approximativement dans ce rapport 5 [88]. Ceci montrait le rôle

important de la sensibilité interne des grains et nous amena à étudier différents procédés de développement.

II.1 — Développement de surface

Le révélateur utilisé ne contient aucun solvant de l'halogénure d'argent, plusieurs formules ont été employées :

REVELATEUR RHODOL-ACIDE ASCORBIQUE (Kennicott 54)

- Acide ascorbique	10 g
- Rhodol	2,5 g
- Métaborate de sodium	35 g
- H_2O Q S P	1 000 cm^3

REVELATEUR AU GLYCIN

- Glycin	10 g
- Carbonate de potassium	60 g
- Alcool méthylique	20 cm^3
- KBr	1,5 g
- H_2O Q S P	1 000 cm^3

Seuls sont développés les grains possédant une image latente superficielle.
Le tableau IV.1 et la figure IV.1 montrent les résultats obtenus.

II.2 - Développement avec un révélateur solvant

Un révélateur contenant un solvant de l'halogénure d'argent permet au réducteur d'atteindre l'image latente interne du grain. Il y a alors compétition entre la solubilisation progressive du cristal et sa réduction à l'état d'argent métallique.

Il semblerait en outre qu'un développement "physique" [89] intervienne : les ions Ag^+ des grains dissous viennent se réduire au contact des grains développés, provoquant ainsi un phénomène d'amplification supplémentaire [90 a].

Nous avons utilisé pour cette étude le révélateur Kodak DK 20. Le tableau IV.1 et la figure IV.1 montrent la courbe sensitométrique obtenue avec celui-ci.

II.3 - Développement interne

Pour obtenir la courbe sensitométrique de l'image interne, il faut éliminer l'image de surface, puis utiliser un révélateur solvant.

La technique de cette opération est décrite au chapitre suivant : l'argent constituant l'image latente de surface est éliminé par oxydation.

La figure IV.2 montre les courbes sensitométriques obtenues en révélant :

- l'image latente de surface seulement,
- l'image latente interne seulement,
- l'ensemble de l'image latente.

II.4 - Résultats

Les résultats précédents ont été comparés à ceux obtenus en utilisant un révélateur usuel, comme le Multiplex. Le tableau IV.1, les figures IV.1 et IV.2 montrent que, dans les conditions où nous avons opéré avec les plaques Ilford Q 2 :

- La sensibilité de l'émulsion révélée avec le révélateur de surface est approximativement égale à la sensibilité de l'émulsion ayant subi le développement interne.
- La sensibilité de l'émulsion révélée avec le révélateur solvant est supérieure aux sensi-

bilités précédentes.

- La courbe sensitométrique obtenue avec le révélateur solvant présente un certain nombre d'avantages : la densité optique à saturation (D_s) est presque doublée, ce qui accroît le domaine de linéarité de la courbe sensitométrique, la sensibilité est accrue d'un facteur deux à trois, ce qui améliore le seuil de détection du même facteur.

Ces résultats nous ont conduits d'une part à essayer de mettre au point un révélateur spécifique pour le développement des émulsions sensibles en spectrographie de masse, d'autre part à préciser le mécanisme de formation de l'image latente dans le grain d'halogénure d'argent exposé aux ions.

A.III - Recherche d'un révélateur spécifique pour le développement des émulsions sensibles en spectrographie de masse

Le révélateur DK-20 donne de très bons résultats, malheureusement son emploi exige une durée de développement assez longue. Nous avons cherché à obtenir un révélateur solvant dans la durée de développement soit plus courte.

Dix plaques photographiques d'un même lot d'émulsion Ilford Q 2 (4740) ont reçu un spectre de masse de fer. Une plaque a été développée avec le révélateur "Caustic Hydroquinone" recommandé par Ilford [38], pour servir de référence.

L'exposition $E_{0,2}$ inversement proportionnelle à la sensibilité (cf. chapitre III) a servi à comparer les résultats obtenus avec les différents révélateurs.

III.1 - Influence du thiocyanate de potassium

La composition du révélateur de départ est voisine de celle du Multiplex. Une faible quantité de thiocyanate de potassium sert de solvant de l'halogénure d'argent.

La formule du révélateur MK-1 ainsi obtenu est indiquée dans le tableau IV.2.

Le gain en sensibilité par rapport à la plaque témoin est important.

Pour réduire le voile - assez élevé - nous avons diminué la concentration en réducteur d'un facteur 2 tout en maintenant constante la concentration en bromure de potassium et en thiocyanate. Les résultats obtenus ne sont pas meilleurs alors que la durée de développement augmente de 3 à 5 mm.

D'autre part, l'augmentation de la concentration en thiocyanate n'est pas souhaitable car dès qu'elle dépasse 2,5 g/l on observe un dépôt d'argent sur toute l'étendue de la plaque.

III.2 - Influence du thiosulfate de sodium

L'addition de thiosulfate de sodium à un révélateur de composition voisine de celle du Multiplex transforme celui-ci en un révélateur interne (formule MK-2, tableau IV.2).

La densité optique à saturation D_S est augmentée, la sensibilité est voisine de celle atteinte avec le révélateur MK-1 (tableau IV.3)

En augmentant la concentration en thiosulfate jusqu'à 17 g/l par exemple, la densité optique à saturation et la sensibilité diminuent de façon importante.

Ce qui montre que l'on ne peut continuer à améliorer les caractéristiques de la courbe sensitométrique en augmentant au-delà d'une certaine limite, soit la concentration en thiocyanate de potassium, soit la concentration en thiosulfate de sodium.

Tableau IV-1 – Caractéristiques des courbes sensitométriques de l'image superficielle, de l'image interne, de l'image totale – Spectre de masse du silicium, émulsion Ilford Q2 (lot 4 693)

Révélateur	Temps de développement	Température	$E_{0,2}$ (1) Cb	D_S	Seuil de détection ppm (2)	Voile (3)	$\gamma = \frac{dB}{d \log E}$ (4)
Surface	4 mn	20°C	$4 .10^{-14}$	1,3	0,05	0,03	0,42
Solvant (Kodak DK-20)	14 mn	18°C	$1,7.10^{-14}$	2,0	0,015	0,09	0,70
Multiplex	3 mn	18°C	$2,5.10^{-14}$	1,3	0,025	0,025	0,47
Oxydant + révélateur solvant	21 mn	18°C	$4,5.10^{-14}$	2,0	0,045	0,025	0,65

(1) $E_{0,2}$ exposition nécessaire pour obtenir une densité optique égale à 0,2 au-dessus du voile.

(2) Le seuil de détection est évalué en supposant que le noircissement d'une raie juste apparente est D = 0,02 et que l'exposition maximale réalisée est 100 nCb.

(3) Le voile est déterminé en réglant le zéro du photomètre sur une plaque dont la gélatine a été éliminée.

(4) γ est la pente de la courbe sensitométrique D = f (log E) dans la partie rectiligne.

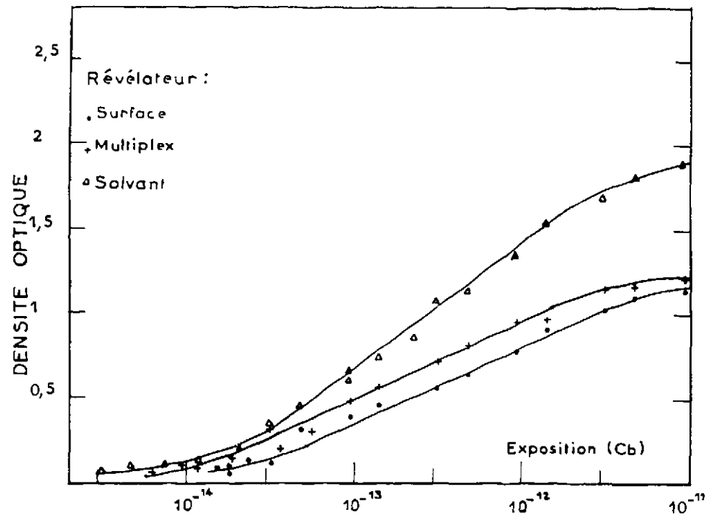


Figure IV.1 – Comparaison des courbes sensitométriques obtenues ave différents types de révélateurs

Spectre de masse : SILICIUM
Emulsion ILFORD Q 2

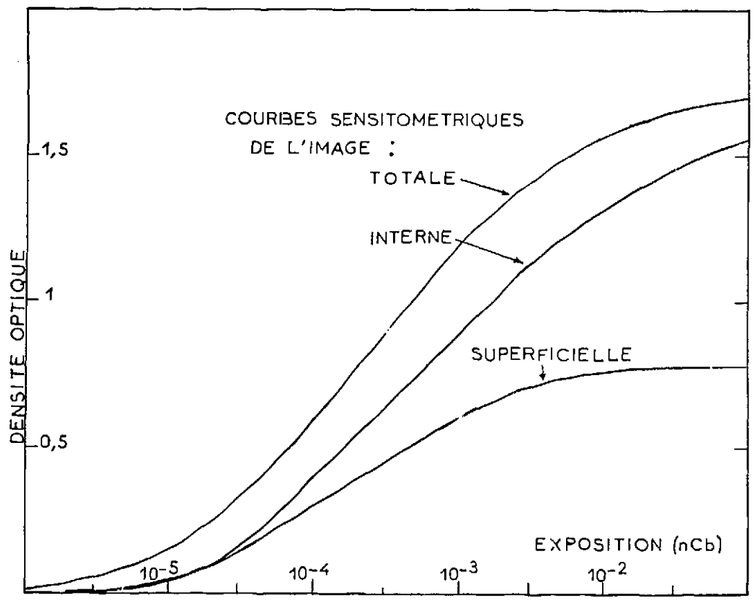


Figure IV.2 – Courbes sensitométriques de l'image :

Spectre de masse : NICKEL
Emulsion ILFORD Q 2 (lot 4740)
Energie des ions : 20 keV

TABLEAU IV.2

Formules des Révélateurs utilisés

Produits	Multiplex en g	Kodak D 19b	Caustic Hydroquinone	MK-1	MK-3	MK-2	MK-7
Rhodol	2	2,2		3	2,3	2,3	2,5
Sulfite Na	50	72		60	50	50	50
Hydroquinone	10	8,8	p*	5	4	4	4
Carbonate Na	50	48		50	40	40	40
Thiocyanate	0	0		1,5	1,5	0	2
Thiosulfate	0	0		0	8	8	8
NaOH	0	0	p*	0	0	0	0
KBr	2	4		1,6	1,7	1,7	3
H_2O QSP	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Temps de développement	3 mn	4 mn	3 mn	3 mn	4 mn	4 mn	3,30 mn
Température	18°C	20°C	21°C	18°C	20°C	21°C	21°C

*p réactif présent dans le révélateur Ilford dont nous ne connaissons pas la formule exacte.

III.3 – Combinaison des deux solvants précédents

La combinaison des deux solvants précédents a permis d'obtenir de très bons résultats. La formule du révélateur, type MK-3, est indiquée dans le tableau IV.2.

La densité optique à saturation D_S, la sensibilité et le seuil de détection sont augmentés de façon importante par rapport aux valeurs données par un révélateur usuel (tableau IV.3, figure IV.3).

III.4 – Action des antivoiles

Le voile d'une plaque développée avec le révélateur MK-3 étant assez élevé, nous avons tenté de le restreindre à l'aide d'un antivoile.

Pour cela, on a étudié l'action du bromure de potassium, puis du 5-nitrobenzimidazole [90].

Des plaques non exposées sont développées avec un révélateur dans lequel on introduit des quantités croissantes de bromure, puis de nitrobenzimidazole. Les plaques sont lavées, fixées et leur voile est mesuré.

La figure IV.4 représente la variation du niveau de voile en fonction de la concentration en produit antivoile.

Avec le bromure, le voile décroît régulièrement lorsque la concentration augmente. Avec le nitrobenzimidazole, le voile présente un maximum pour une valeur voisine de 0,12 g/l, puis décroît pour atteindre une valeur inférieure à la valeur limite obtenue avec le bromure, ceci avec les émulsions Ilford Q 2 et le révélateur du type rhodol-hydroquinone.

A partir de ces résultats, deux types de révélateur ont été mis au point :

4.a) Révélateur au bromure, type MK-7

Les résultats concernant la densité optique à saturation D_S et le contraste γ sont satisfaisants, mais le niveau de voile est encore élevé (tableau IV.3).

Des résultats comparables ont été obtenus avec ce même révélateur avec différents éléments et différents lots de plaques (tableau IV.4). La densité optique à saturation D_S et le contraste (γ) dans la partie rectiligne sont presque doublés par rapport à un révélateur usuel. Avec ce type de développement, on augmente la précision avec laquelle les teneurs en impuretés sont déterminées à partir des spectres.

4.b) Révélateur au 5-nitrobenzimidazole

Une plaque développée avec un révélateur contenant 0,12 g/l de nitrobenzimidazole présente un contraste important et une densité optique à saturation élevée : respectivement 1,5 et 3. La sensibilité est accrue, mais le voile aussi (figure IV.5).

Avec une plus forte concentration en nitrobenzimidazole : 0,5 g/l par exemple, la courbe sensitométrique s'écrase et la sensibilité diminue.

Avec une concentration intermédiaire : 0,18 g/l, les résultats sont satisfaisants : la densité optique à saturation est voisine de 3 ; le voile atteint 0,07, la sensibilité est élevée.

Sur le plan pratique, ce révélateur est moins facile à préparer que le précédent, puisque la concentration en 5-nitrobenzimidazole doit être fixée avec précision, et qu'il faut d'autre part dissoudre le produit dans l'alcool. Ce qui fait que nous avons en général utilisé par la suite le révélateur du type MK-7.

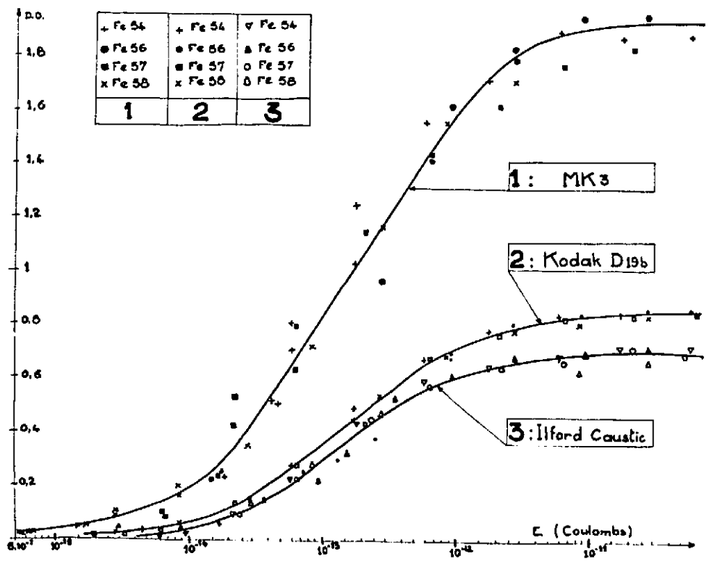


Figure IV.3 – Courbe sensitométrique obtenue avec le révélateur MK-3 comparée à celles obtenues avec des révélateurs usuels

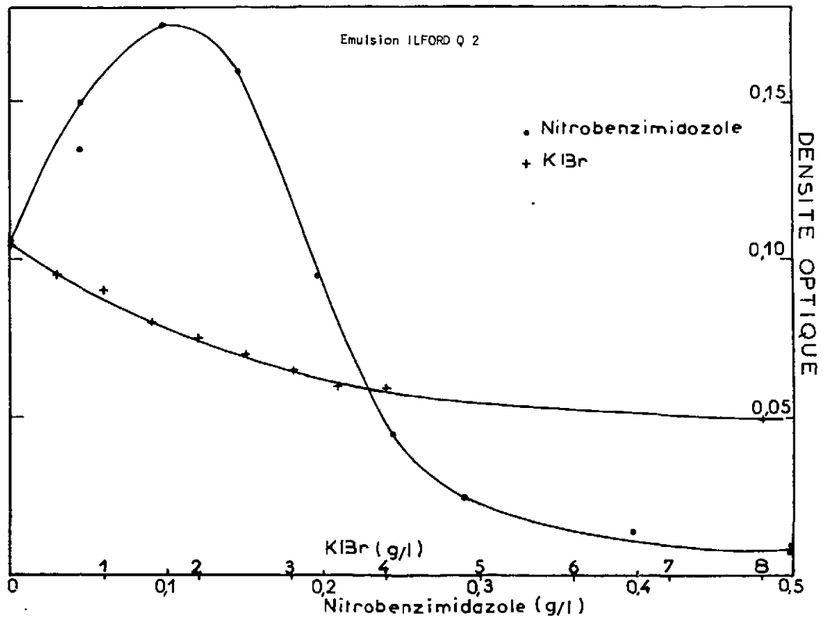


Figure IV.4 – Variation du niveau de voile en fonction de la concentration en agent antivoile dans le révélateur

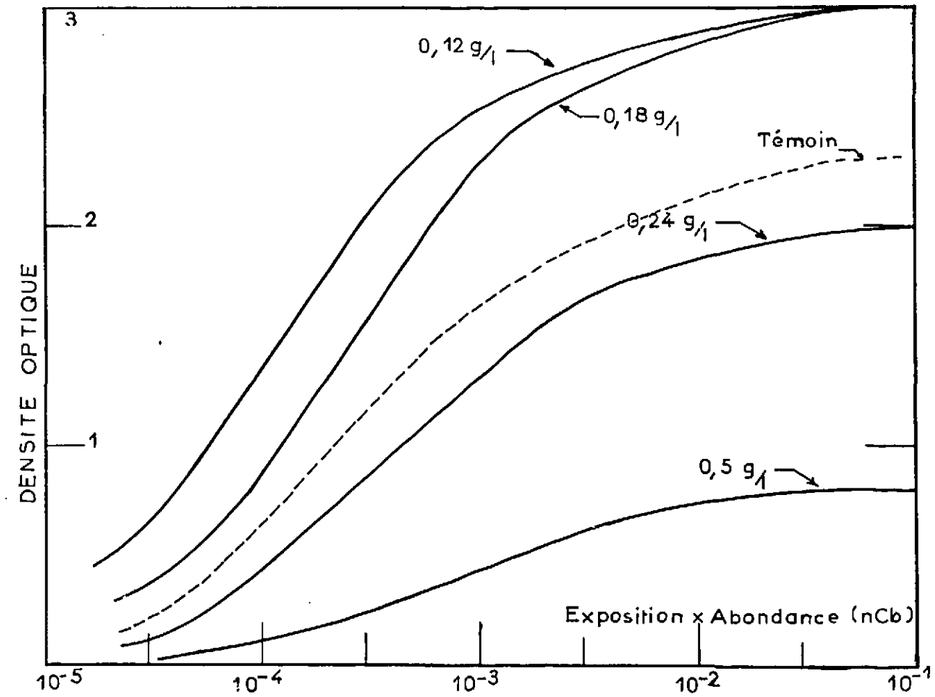


Figure IV.5 – Influence de la concentration en 5-nitrobenzimidazole dans le révélateur sur la courbe sensitométrique

T A B L E A U IV. 3

Comparaison pour un échantillon de fer et une émulsion Ilford Q_2(4740) des résultats obtenus avec différents révélateurs

	Kodak D 19b	Caustic Ilford	MK-1	MK-3	MK- 2	MK-7
nCb E 0,2	0,000035	0,000055	0,000020	0,000010	0,000022	0,000020
D_S	0,85	0,72	1,0	1,9	1,3	1,65
Seuil ppm	0,02 ppm	0,03	0,01	0,006	0,01	0,01
Voile	0,03	0,07	0,07	0,08	0,05	0,06

T A B L E A U IV. 4

Comparaison des résultats obtenus avec les révélateurs MK-7 et Multiplex avec différents lots de plaques et différentes matrices

Emulsions	Matrice	Révélateur	$E_{0,2}$ nCb	D_S	$\gamma : \frac{dD}{d\log E}$	Seuil de détection p.p.m.	Voile
Ilford Q_2 (4772)	Cu	MK-7	0,00006	1,1	0,49	0,05	0,10
		Multiplex	0,00013	0,6	0,27	0,1	0,025
Ilford Q_2(4750)	U	MK-7	0,00006	2,0	0,85	0,05	0,08
		Multiplex	0,00011	1,1	0,44	0,07	0,03

B - MECANISME DE LA FORMATION DE L'IMAGE LATENTE

B.I - Rappels

Nous adopterons le mécanisme proposé par GURNEY-MOTT en tenant compte de quelques apports de la théorie de MITCHELL (chapitre I) :

Il existe dans le cristal d'halogénure d'argent non exposé des ions Ag^+ interstitiels, des germes de sensibilité et des défauts qui peuvent servir, suivant leur nature, de pièges à trou positif ou de pièges à électron (figure IV.I).

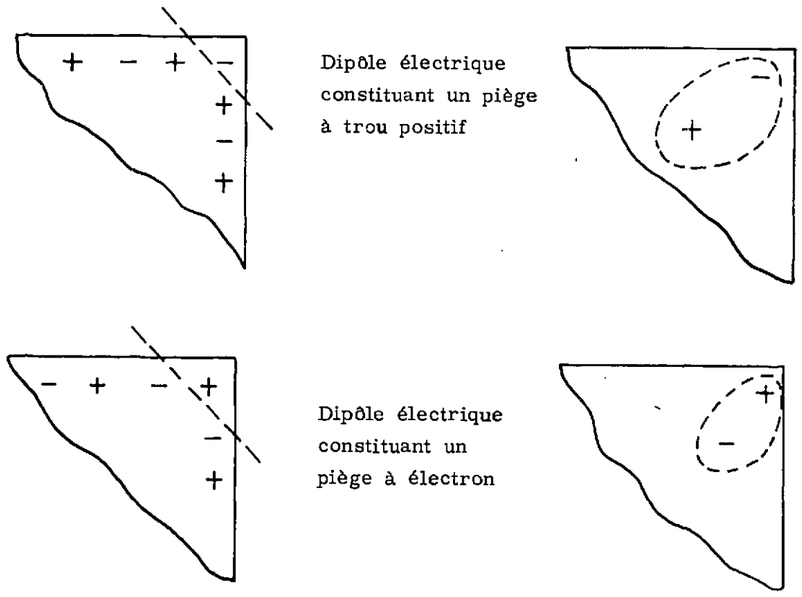


Figure IV.6

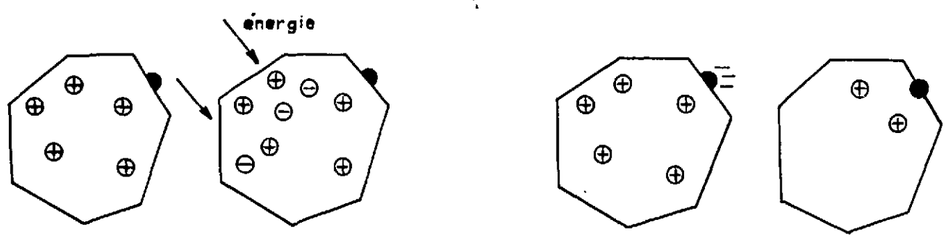
- L'apport d'énergie dans le cristal libère des électrons ; c'est l'ion Br^- qui est attaqué :

$$< Br^- >^{\circ}_{-} \rightarrow < Br >^{+}_{-} + e^-$$

- Les électrons libérés sont piégés, soit par les centres de sensibilité, soit par les défauts externes ou internes du cristal.

- Les ions Ag^+ interstitiels viennent neutraliser la charge des pièges à électron.

Le schéma suivant résume le mécanisme adopté :



1 — Il existe dans le cristal des ions Ag^+ interstitiels des défauts et des germes de sensibilité.

2 — L'apport d'énergie libère des électrons.

3 — Les électrons sont piégés par les centres de sensibilité ou les défauts.

4 — Les ions Ag^+ viennent neutraliser la charge des pièges à électron.

Figure IV.7

- Le brome libéré est neutralisé soit par la gélatine, soit par les germes de sensibilité.

B.II - Image latente formée par les ions

II.1 - Energie minimale pour former une image latente

D'après YAMAKAWA [91], l'énergie nécessaire pour libérer un électron de conductivité est de 5,8 eV avec les particules β de forte énergie. En réalité, il a été constaté que, pour former un atome d'argent, il faut 30 à 40 eV [92].

Si on considère qu'il faut au moins quatre atomes d'argent pour former un centre d'image latente, l'énergie minimale nécessaire pour qu'une particule, frappant un grain, crée une image latente est de 120 à 160 eV. Ceci semble se vérifier expérimentalement ; en effet, BAINBRIDGE [42] a obtenu des images sur des émulsions de type Schumann avec des ions K^+ de 137 eV. Récemment, HONIG [79] a également obtenu des images avec des ions Cs^+ de l'ordre de 100 eV sur des émulsions de type Schumann.

II.2 - Dualité de l'image latente formée par les ions d'énergie moyenne (20 keV)

L'apport d'énergie aux grains sensibles se traduit en définitive par la formation d'une image rémanente constituée d'argent métallique.

Les résultats obtenus au paragraphe A.II permettent alors de tirer les conclusions suivantes :

2.a) Les ions d'énergie 20 keV, quelle que soit leur masse, créent sur les grains d'halogénure d'argent à la fois une image latente superficielle et une image latente interne.

2.b) Certains grains peuvent être porteurs seulement d'image de surface, d'autres seulement d'image interne.

On envisage donc trois types d'image latente :

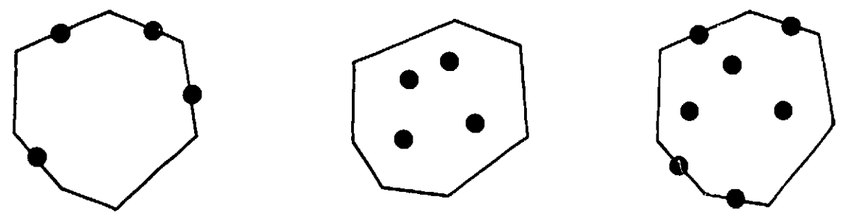


Image latente superficielle (I. S) — Image latente interne (I. I) — Image latente mixte (I. M)

Figure IV.8

2.c) Quel que soit le mode de transfert d'énergie de la particule chargée au grain, il faut admettre que ce transfert est important et se fait en un temps très court.

En effet, seul un apport important d'énergie au grain permet de libérer un grand nombre d'électrons nécessaires pour former plusieurs centres d'image latente, d'autre part, un transfert d'énergie en un temps très court favorise la formation de l'image interne :

- Lorsqu'un grand nombre d'électrons est libéré simultanément dans le cristal, tous les pièges à électron se saturent. En raison des forces électrostatiques, un piège ne peut retenir qu'un seul électron (exceptionnellement deux), et ne peut en capturer un autre tant que le premier n'a pas été neutralisé par l'arrivée d'un ion Ag^+ interstitiel (POURADIER [93]).

- La migration des ions Ag^+ à travers le cristal étant relativement lente, le processus d'accumulation progressive des atomes d'argent sur un centre dépend essentiellement du temps requis pour que celui-ci capture un ion Ag^+. Si on suppose que la concentration en ions Ag^+ interstitiels est la même en tout point du cristal, la probabilité de fixer un ion Ag^+ est plus grande pour les centres internes que pour les centres de surface, l'image latente se formera préférentiellement sur les premiers.

CHAPITRE V

LE FOND SECONDAIRE

INTRODUCTION

L'étude de l'action des particules chargées sur les émulsions sensibles ne peut se limiter à l'étude du phénomène primaire. En effet, un phénomène secondaire entraîne la création d'un fond important au voisinage des raies les plus intenses, en particulier celles de la matrice pour des expositions supérieures à 10 ou 30 nCb.

La figure V.1 montre l'aspect de ce fond : dans certains cas il a l'aspect d'une tache ronde entourant la raie, dans d'autres cas l'aspect d'une traînée ("trompette") du côté des fortes masses ; le plus souvent ces deux aspects coexistent.

Ce phénomène est particulièrement nuisible en analyse par spectrographie de masse car il rend difficile l'exploitation des raies d'impuretés noyées dans le fond.

Une première partie bibliographique sera consacrée à l'étude de l'origine du fond secondaire et aux différents moyens qui ont été mis en oeuvre pour tenter de le diminuer ou de le supprimer.

Dans une seconde partie, nous montrerons comment le fond secondaire peut être réduit par oxydation de l'image latente superficielle.

La troisième partie sera consacrée à l'étude systématique de la technique d'oxydation de l'image latente dans le but d'augmenter le rapport signal/bruit de fond dans tous les cas possibles.

A - LE FOND SECONDAIRE : ORIGINE ET MOYENS DE LE REDUIRE

En analyse par spectrographie de masse à étincelles nous avons vu que l'on peut obtenir un seuil de détection des impuretés de l'ordre de 0,01 ppm en réalisant une exposition maximale de 100 nCb ; 0,003 ppm avec une exposition maximale de 300 nCb. Malheureusement, avec de telles expositions, il se crée au voisinage des raies de la matrice un fond secondaire important, principalement en direction des fortes masses.

La présence de ce fond limite le seuil de détection à 0,3 ppm environ, souvent 1 ppm pour des éléments très proches de la matrice, par exemple le phosphore et le soufre dans le silicium, le cobalt dans le fer, le gallium dans le cuivre, etc ...

Ce fond est la résultante de l'action sur l'émulsion de différents phénomènes :

- ions primaires réfléchis ;
- ions secondaires arrachés à l'émulsion ;
- électrons secondaires ;
- fluorescence du faisceau d'ions primaires ;

- ions non focalisés ayant subi un choc avec une molécule gazeuse au cours de la traversée du système optique.

Le rôle de ces différentes causes du noircissement secondaire a été étudié par WAGNER [94]. Quant aux moyens de le réduire, ou de le supprimer, ils ont fait l'objet de plusieurs tentatives.

A.I - Origine du fond secondaire

WAGNER [94] a montré qu' "il se produit sur le lieu de formation des raies principales un potentiel positif qui détermine l'énergie des ions secondaires et par suite le rayon de courbure de leur trajectoire dans le champ magnétique". Les particules émises sont les produits de pulvérisation de l'émulsion bombardée par les ions primaires et sont responsables de la tache de fond en forme de "trompette". Ces particules sont essentiellement des ions positifs qui acquièrent le potentiel de leur lieu de départ.

Ce potentiel est une fonction de l'intensité du courant ionique primaire, et de l'émulsion. Avec les émulsions Ilford Q 2, le potentiel maximal est atteint pour une tension supérieure ou égale à 10 kV et pour une intensité de courant ionique $\geq 5.10^{-10}$ A.

La grande tache ronde autour des raies de la matrice doit être attribuée aux électrons émis par les surfaces des pièces polaires et du diaphragme bombardées par les ions secondaires. Ces électrons tertiaires accélérés par le potentiel de la plaque viennent à leur tour bombarder celle-ci.

WAGNER conclut que le fond secondaire est d'autant plus faible que le courant moyen des ions primaires est plus petit.

Notons que le phénomène d'écart à la réciprocité que nous avons vu au chapitre II (paragraphe B.2), peut également intervenir pour diminuer le fond. En effet, plus l'énergie des ions secondaires émis est faible, plus le nombre d'électrons libérés dans le grain d'AgBr est petit, par conséquent plus difficilement se forme l'image latente du fond secondaire.

A.II - Les diverses tentatives de réduction du fond secondaire

MAI [95], l'un des premiers à s'être intéressé à ce problème, propose deux moyens de réduire le fond secondaire :

- la première solution est de recevoir les ions de la matrice sur une cible conductrice comme le carbone ;
- la deuxième solution, plus radicale, consiste à couper la plaque à l'endroit où arrivent les ions de la matrice.

ADDINK [96] exploita en la modifiant la première solution, et MENETRIER [97] la seconde.

ADDINK peint à l'endroit où arrivent les ions une trace conductrice qu'il relie à la masse.

MENETRIER découpe la plaque photographique sur quelques millimètres et reçoit les ions de la matrice dans une cage de Faraday : le seuil de détection devient 0,15 ppm à la masse 30, pour un échantillon d'aluminium à l'exposition 100 nCb.

AHEARN [98, 99] applique une méthode analogue en découpant à la fois la plaque photographique et la cassette.

Toutes ces méthodes exigent une préparation délicate des plaques avant exposition et ne sont appliquées pratiquement que par des opérateurs utilisant toujours la même matrice.

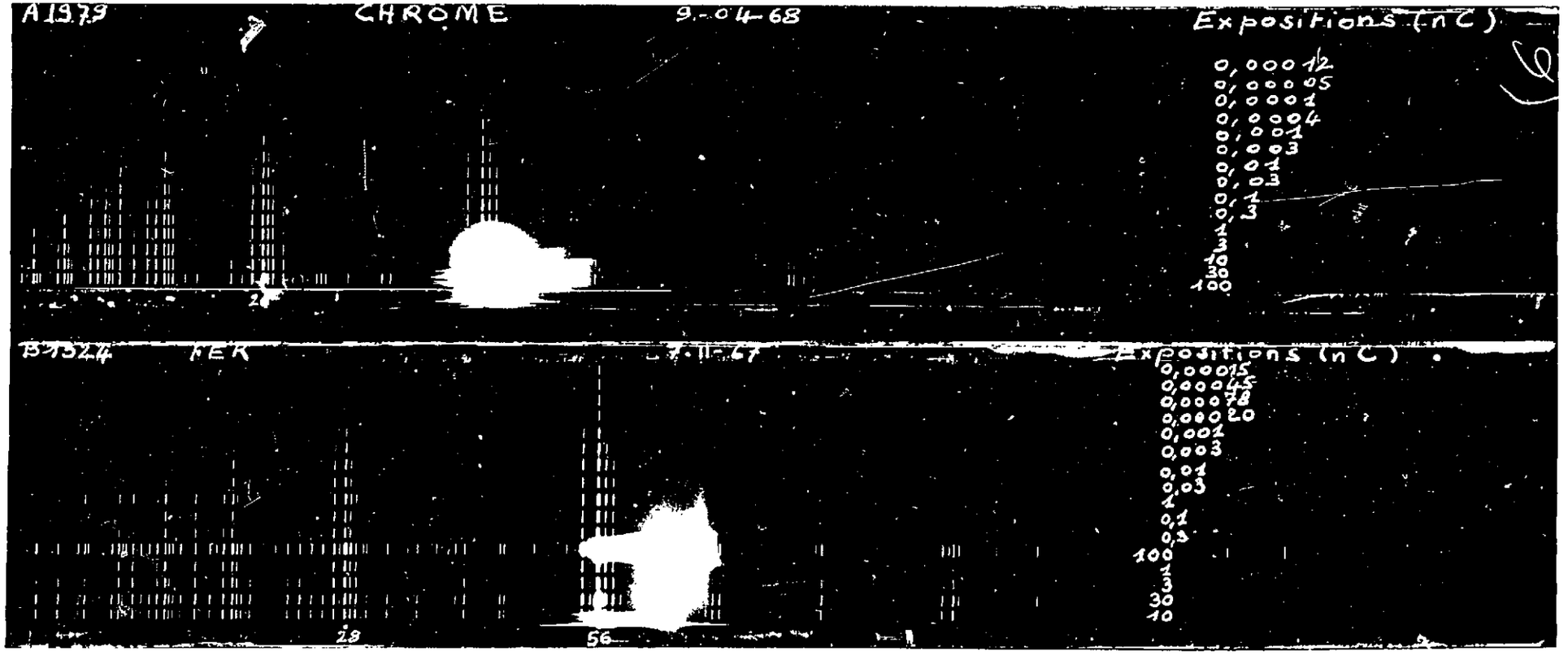


Figure V.1 – Divers aspects du fond secondaire

Nous nous sommes intéressés à une solution originale proposée par KENNICOTT [55] à partir de l'hypothèse suivante : les ions de 20 keV et les particules secondaires de plus faible énergie doivent créer des images latentes différentes dans un même grain. Un traitement photographique approprié de la plaque semble donc susceptible d'améliorer la détection de l'image primaire. L'application directe de la technique proposée nous ayant paru peu satisfaisante, nous avons modifié la méthode en utilisant une solution de dichromate de potassium pour oxyder l'image superficielle et le révélateur solvant mis au point précédemment pour révéler l'image interne.

B - REDUCTION DU FOND SECONDAIRE PAR OXYDATION DE L'IMAGE SUPERFICIELLE

Nous avons vu que les ions d'énergie 20 keV créent sur les grains à la fois une image interne et une image de surface. Par contre, nous supposons que les ions secondaires - de faible énergie - créent essentiellement une image superficielle.

B.I - Efficacité de la solution oxydante

Il s'agit d'éliminer l'image superficielle constituée par des agglomérats d'argent métallique.

Avec le dichromate de potassium, l'argent est oxydé suivant la réaction :

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + {}_6Ag \rightarrow {}_2Cr^{3+} + {}_6Ag^+ + {}_7H_2O \qquad (V.1)$$

La solution oxydante est constituée de dichromate de potassium, d'acide sulfurique de façon à obtenir pH 1,5 environ, et du sulfate de sodium pour protéger la gélatine [55, 100].

L'influence de la concentration en agent oxydant dans la solution a été examinée comme suit :

Une plaque est exposée aux photons, développée trois minutes dans le révélateur MK-9, puis lavée sans être fixée. Elle est ensuite plongée dans la solution oxydante et on note le temps de disparition de l'argent.

Le tableau V.1 rassemble les résultats et la figure V.2 montre comment varie l'inverse du temps de disparition de l'argent en fonction de la concentration en oxydant, c'est-à-dire la vitesse de réaction.

Tableau V.1 - Efficacité de la solution oxydante

Concentration en dichromate de potassium	Concentration en électron équivalent/litre	Temps de disparition de l'argent
12,3 g/l	0,25	1 minute 10 secondes
6,15 g/l	0,125	2 minutes 15 secondes
4,9 g/l	0,100	2 minutes 45 secondes
4,1 g/l	0,083	4 minutes 15 secondes

Ces résultats nous ont conduits à retenir une concentration de 4,9 g/l en dichromate de potassium et un temps d'oxydation de 4 minutes pour être sûr de faire disparaître toute trace d'argent superficiel.

La même opération effectuée avec les émulsions Kodak-Pathé SC 5 a montré que la vitesse d'oxydation est supérieure pour celles-ci (figure V. 2b). Cet effet est probablement dû à l'épaisseur de gélatine, plus faible que dans le cas de l'émulsion Ilford Q 2 .

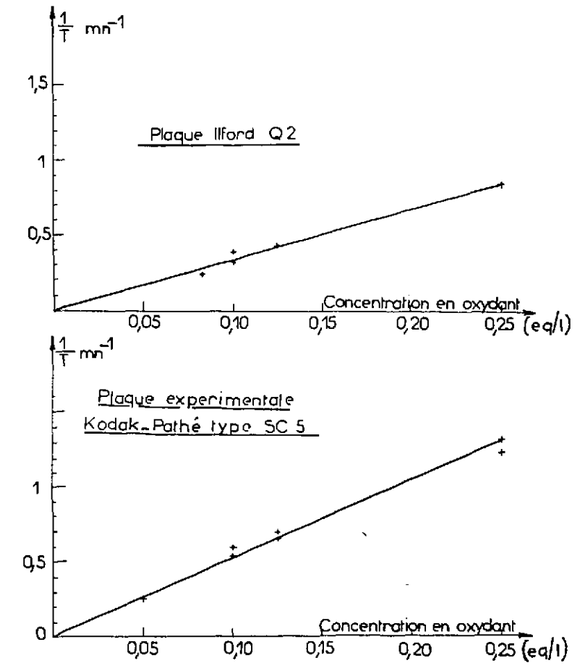


Figure V.2 - Vitesse de disparition de l'argent en fonction de la concentration en oxydant

B.II - Mode opératoire

Le processus de développement est indiqué dans le tableau V.II.

Il faut noter que le temps de développement avec le révélateur interne doit être augmenté de 50 % par rapport au développement sans oxydation préalable : il faut que le solvant ait le temps de dissoudre plusieurs plans réticulaires d'AgBr avant que la substance réductrice atteigne un centre d'image interne.

B.III - Résultats et discussion

Le voile et le fond secondaire sont diminués de façon importante alors que la perte de sensibilité vis-à-vis des ions de 20 keV est faible (tableaux V.3 et V.4).

La figure V.3 reproduit des enregistrements au microdensitomètre Joyce Loebl des plaques révélées avec les révélateurs MK-9, Multiplex et suivant la technique précédente.

Tableau V.2 – Traitement photographique des plaques

Opération n°	Bain	Temps de développement	Fonction
1	Solution oxydante acide	4 minutes	Oxydation de l'image superficielle
2	H_2O	3 minutes	Lavage : élimination des traces d'oxydant
3	Révélateur interne	6 minutes pour le révélateur MK-9	Développement
4	H_2O	10 secondes	Lavage
5	Fixateur	3 minutes	Fixage
6	H_2O	3 minutes	Lavage

On peut constater que des raies, noyées dans le fond lorsque la plaque photographique est révélée dans les conditions ordinaires apparaissent lorsque celle-ci est oxydée avant le développement (masses 31, 32, 35 et 37 dans le spectre de silicium, masses 70 et 72 dans le spectre de nickel).

Ceci confirme que les grains d'halogénure d'argent peuvent enregistrer deux informations : l'une fournie par l'émission secondaire est enregistrée à la surface du grain, l'autre fournie par les ions de 20 keV est enregistrée en partie à l'intérieur.

Le développement ordinaire ne permet pas de discriminer ces deux informations lorsqu'elles sont enregistrées sur le même grain puisque le grain entier est révélé quelle que soit l'origine de l'image latente.

Par contre, l'oxydation élimine tous les agglomérats d'argent métallique qui constituent l'image latente de l'émission secondaire. Il reste à l'intérieur du grain une partie de l'image latente créée par les ions de 20 keV ; l'emploi d'un révélateur interne (DK-20, MK-9 par exemple), permet alors de développer seulement les grains porteurs d'une image interne, image des ions de 20 keV.

Le procédé appliqué d'abord au silicium, puis au nickel, donne d'excellents résultats (figure V.4). Les résultats furent moins satisfaisants avec des échantillons de béryllium, de cuivre, de niobium (figure V.5). Or, le silicium, le nickel sont des éléments difficiles à étinceler : il faut deux à trois heures pour réaliser une exposition égale à 100 nCb. Au contraire, le cuivre, le niobium s'étincellent facilement : il faut dix à vingt minutes pour réaliser une exposition égale à 100 nCb.

Les résultats différents obtenus, d'une part pour Si et Ni, d'autre part pour Be, Cu, Nb, peuvent alors s'expliquer en utilisant les résultats de WAGNER [94]. Avec les échantillons de silicium et de nickel, le potentiel pris par la plaque est faible – les charges ayant le temps de s'écouler – si bien que l'énergie des ions secondaires est faible : on

T A B L E A U V.3

DIMINUTION DU FOND SECONDAIRE

Echantillon : NICKEL

Révélateur	Exposition maximale nCb	Fond secondaire	Voile	$E_{0,2}$	D_s	Seuil de détection p.p.m.
Multiplex	100	0,4	0,05	0,000050	0,8	0,03
DK-20	100	0,5	0,09	0,000014	1,7	0,008*
Oxydation + DK-20	100	0,02	0,035	0,000040	1,6	0,02

T A B L E A U V.4

DIMINUTION DU FOND SECONDAIRE

Echantillon : SILICIUM

Révélateur	Exposition maximale nCb	Fond secondaire	Voile	$E_{0,2}$	D_s	Seuil de détection p p.m.*
Multiplex	100	0,60	0,025	0,000025	1,3	0,025
DK-20	100	0,73	0,09	0,000018	2,0	0,015
Oxydation + DK-20	100	0,14	0,025	0,000045	2,0	0,045

* Valeurs extrapolées.

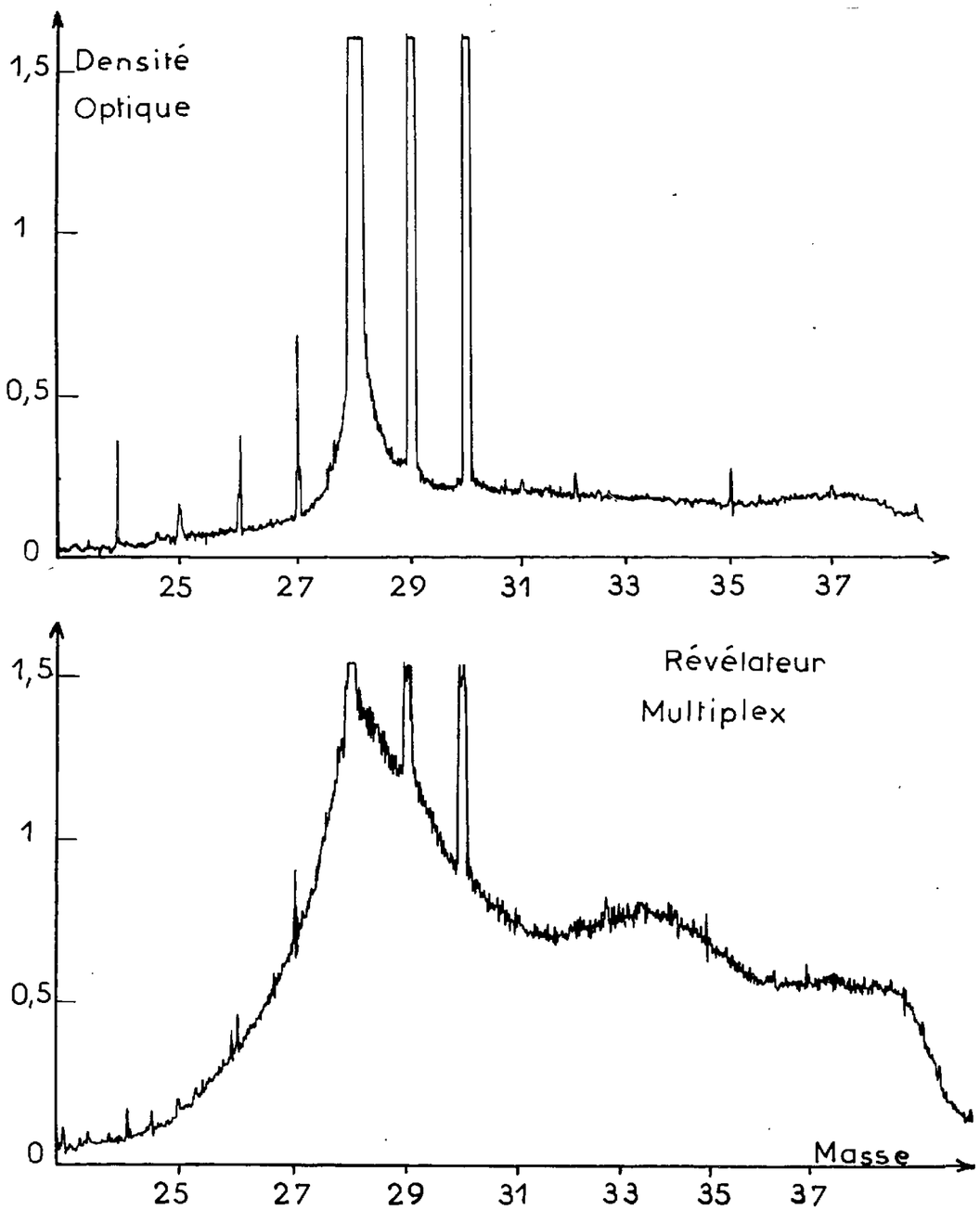


Figure V.3 - Diminution du fond secondaire - Spectres de masse : Silicium
Développement interne

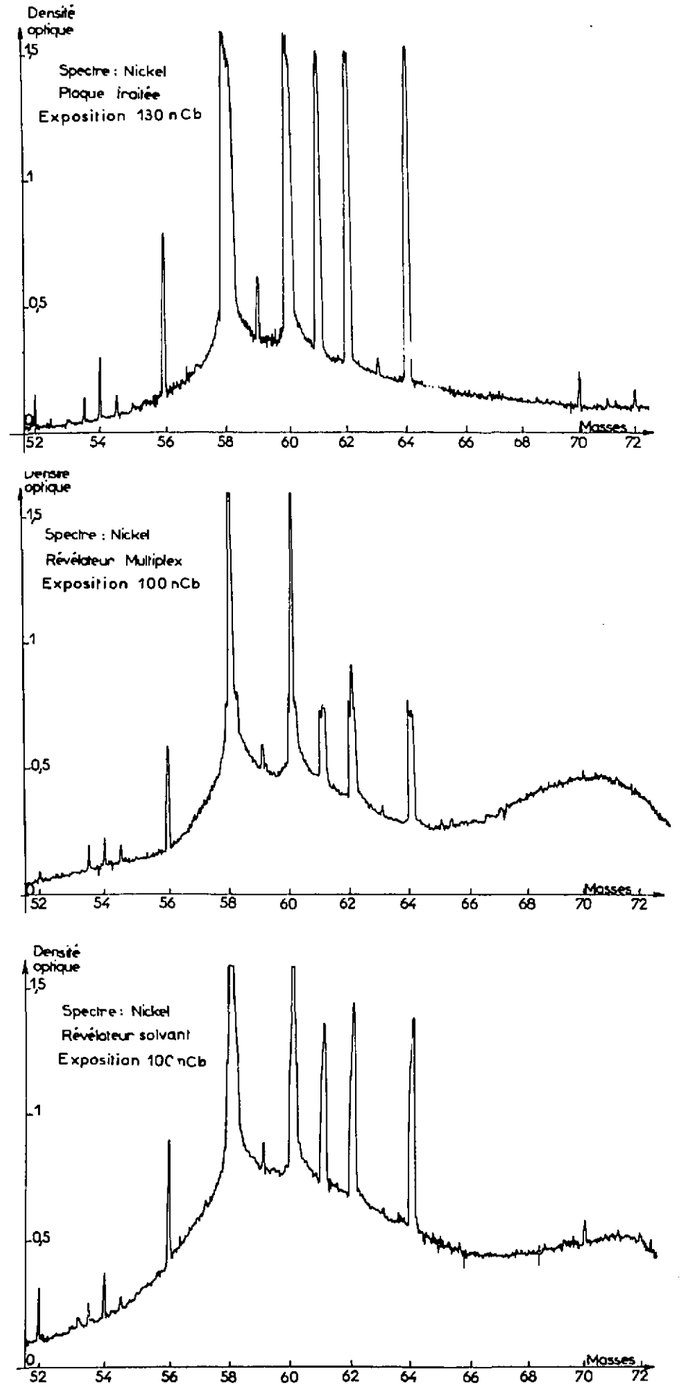


Figure V.3 bis

Comparaison des spectres de masse du nickel obtenus dans différentes conditions de développement.

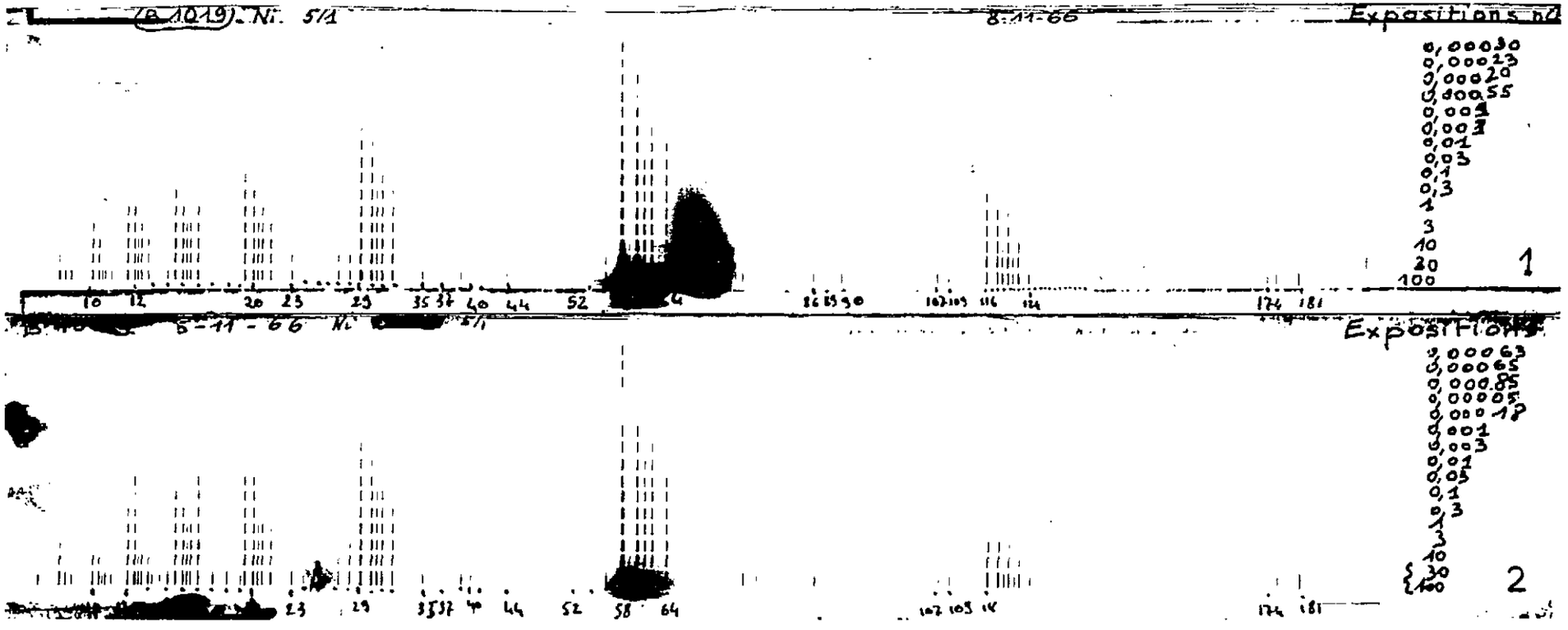
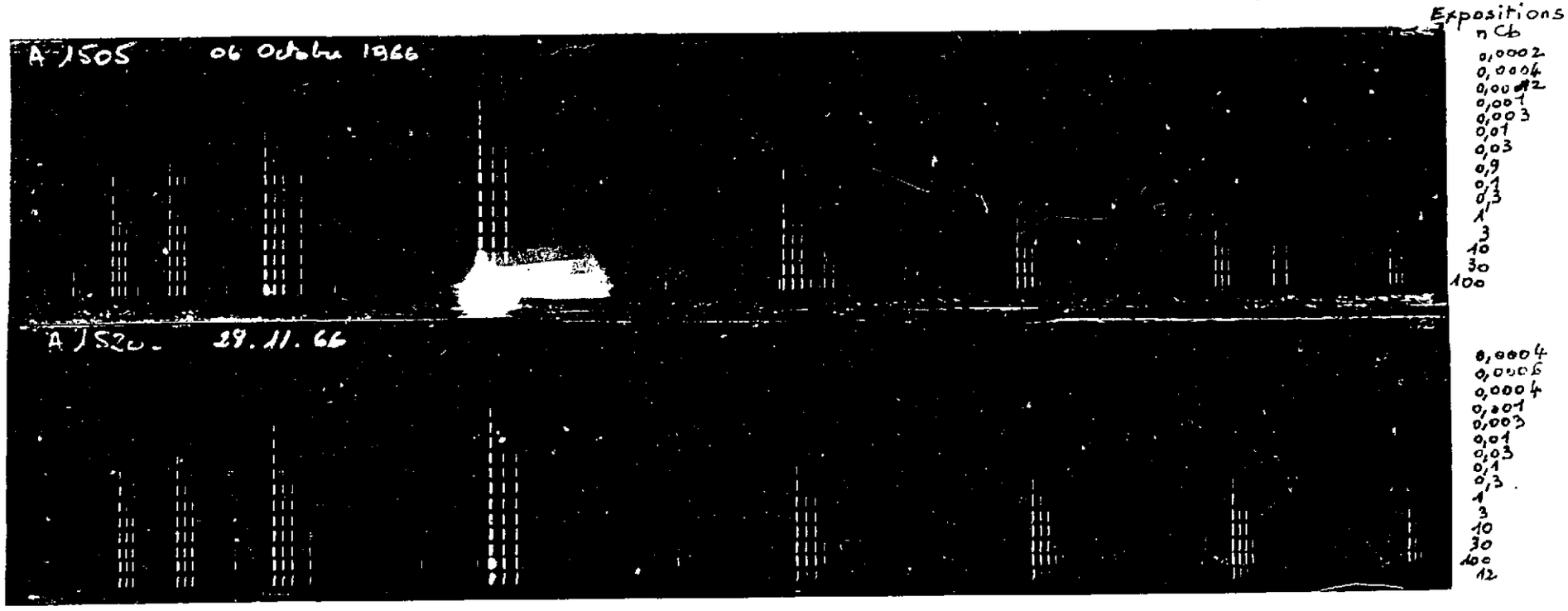


Figure V.4 – Aspects des plaques photographiques

1 - Développement normal

2 - Développement interne

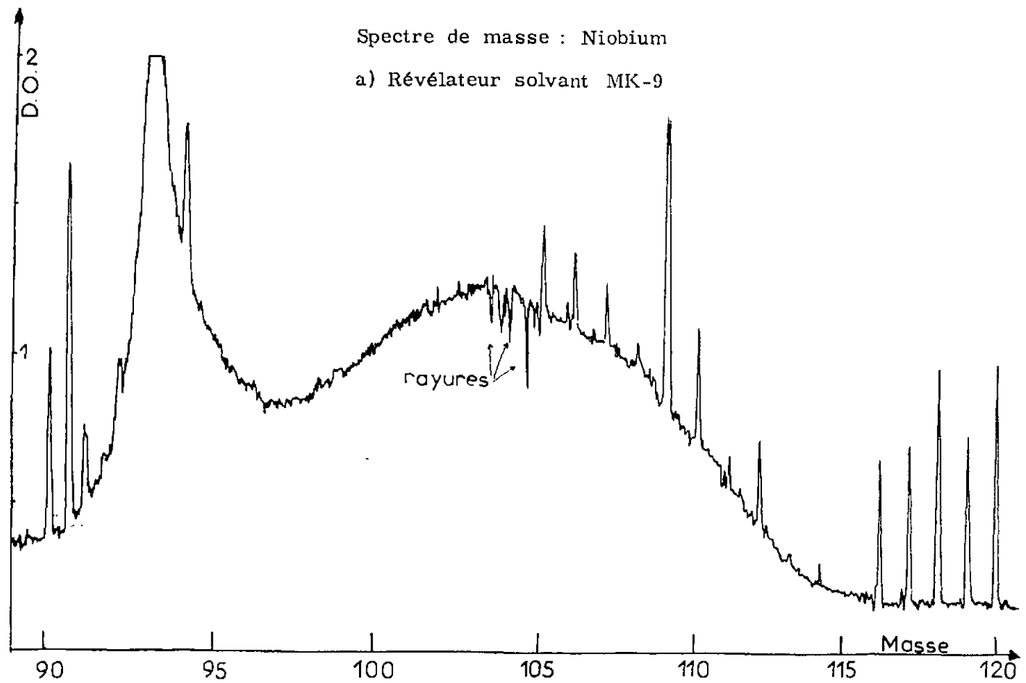


1

Figure V.4 bis — Diminution du fond secondaire - Spectres de masse : Silicium

1 - Développement normal

2 - Développement interne



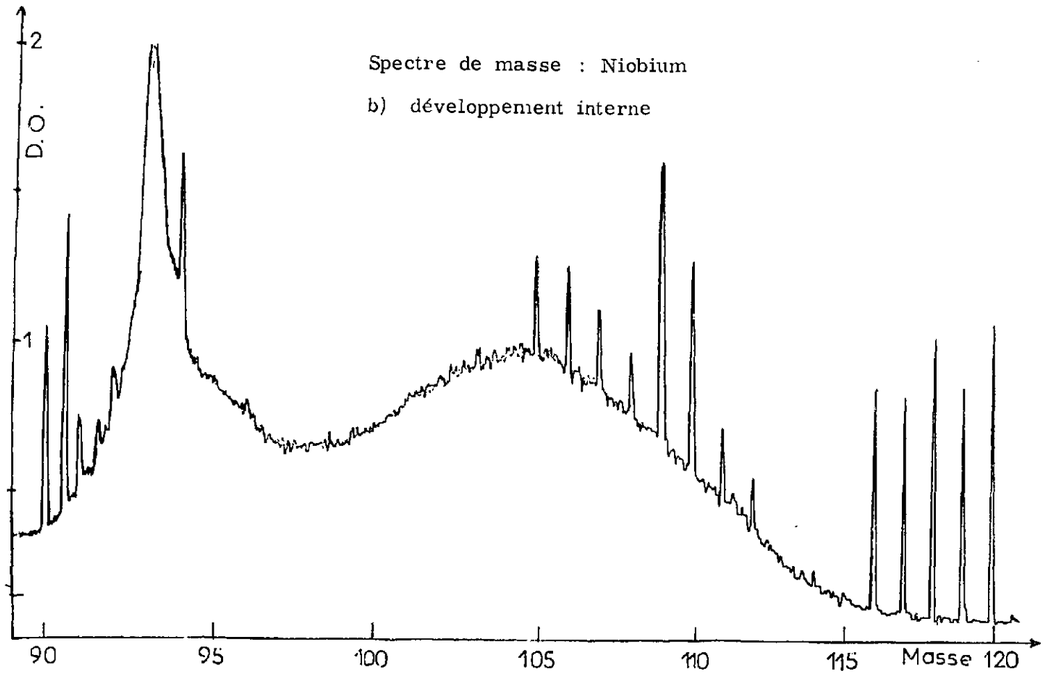


Figure V.5 – Comparaison des spectres de masse du niobium obtenus :
a) après développement interne
b) après développement usuel

obtient vraiment dans ce cas une image latente superficielle.

Par contre, avec les autres matrices, le potentiel maximal peut être obtenu (5 kV pour les émulsions Ilford Q 2 d'après WAGNER) ; les ions secondaires émis ont alors une énergie relativement importante leur permettant de créer une image sub-superficielle.

Dans ce cas, il faut pouvoir oxyder à la fois l'image latente de surface et l'image latente sub-superficielle en attaquant le moins possible l'image interne, ce qui nous a entraînés à étudier dans différentes conditions l'action de la solution oxydante, notamment en présence d'un réactif complexant susceptible de dissoudre l'halogénure d'argent.

C – ETUDE DU PROCESSUS D'OXYDATION

C.I – Principe

Un échantillon de niobium a été utilisé pour cette étude car il se posait le problème de détecter et doser des traces de molybdène dans celui-ci . Aux expositions 30 et 100 nCb où les isotopes 95, 96, 98 du molybdène auraient pu être détectables, un fond important masque les raies (figure V.5).

Une quinzaine de spectres de masse du niobium ont été enregistrés avec des expositions différentes sur chaque plaque photographique Ilford Q 2 (lot 4850) devant être traitée.

La solution oxydante est préparée juste au moment de l'emploi à partir de trois solutions-mères :

- une solution de dichromate de potassium ;
- une solution d'acide sulfurique ;
- une solution de thiocyanate de potassium.

La concentration en dichromate de potassium a toujours été fixée à 4,9 g/l, la durée du traitement à quatre minutes et la température à 18°C.

Deux plaques photographiques sont traitées simultanément dans le bain oxydant à étudier ; l'une est ensuite révélée avec un révélateur de surface, l'autre avec un révélateur interne, technique largement utilisée en photographie classique [101, 102, 103].

C.II – Influence du pH

La figure V.6 montre les courbes sensitométriques de l'image interne et de l'image de surface après oxydation de l'image latente par des bains de pH différents – en l'absence de thiocyanate – .

Il n'y a pas de différence significative entre les courbes sensitométriques de l'image interne, laquelle est peu attaquée quel que soit le pH. Ce qui semble indiquer une très faible pénétration de l'oxydant dans le grain d'halogénure d'argent.

DYBA et SMITH [104] ont obtenu des résultats analogues avec une solution oxydante de ferricyanure en traitant des émulsions photographiques classiques.

Il subsiste une image de surface, d'autant moins importante que le pH est plus faible : plus la concentration en ions H^+ est élevée, plus l'image latente superficielle est oxydée. Ceci s'explique par le fait que le dichromate n'est pas un oxydant rapide, surtout aux valeurs du pH > 2 [105, 106].

Cette image de surface résiduelle peut être due, soit au fait que le révélateur de surface n'est pas totalement dénué de caractère solvant vis-à-vis de l'halogénure d'argent, soit à l'existence d'une image latente plus difficilement oxydable qu'une image formée

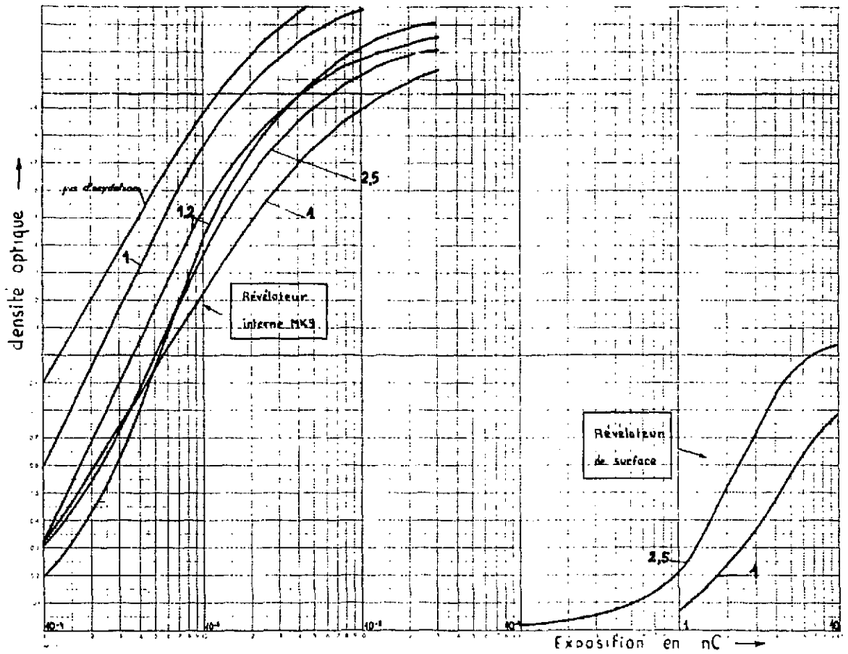


Figure V.6 – Oxydation de l'image latente pour différentes valeurs du pH ([K S C N 3]= 0)

d'argent. Cette stabilité de l'image interne vis-à-vis d'un bain oxydant a été observée, avec des photons, pour des émulsions sensibilisées à l'or [107 a].

C.III – Influence de la concentration en thiocyanate dans le bain oxydant

Nous avons observé que l'introduction d'une faible quantité de thiocyanate dans la solution oxydante, au moment de l'emploi, modifie considérablement le phénomène d'oxydation de l'image latente, soit par suite d'une modification de la cinétique de la réaction, soit par suite de la dissolution d'une fraction du grain d'halogénure d'argent.

- Le thiocyanate de potassium peut être oxydé par le dichromate de potassium, suivant les réactions :

$$_2SCN^- \rightarrow (SCN)_2 + 2e^- \qquad (V.2)$$

puis :

$$_3(SCN)_2 + {}_4H_2O \rightarrow {}_5SCN^- + SO_4^{2-} + HCN + {}_7H^+ \qquad (V.3)$$

Soit finalement :

$$SCN^- + {}_4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN \rightarrow {}_7H^+ + 6e^- \qquad (V.4)$$

mais la réaction est lente en milieu acide [105 b].

- Le thiocyanate de potassium peut, d'autre part, solubiliser le bromure d'argent par la

formation de complexes du type $\{Ag(SCN)_m\}^{(m-1)-}$, par exemple

$$Ag^+ + 2\ SCN^- \rightarrow \{Ag(SCN)_2\}^- \qquad (V.5)$$

La constante de dissociation du complexe ($K = 6,5.10^{-9}$) et le produit de solubilité de AgBr [107 b], soit $\{Ag^+\}\{Br^-\} = 4,85.10^{-13}$, permettent de calculer, pour une concentration de 1 g/l de thiocyanate, une solubilité de 10^{-4} mole/l de l'halogénure d'argent.

Or, d'après les résultats de MAC CREA [32], la teneur en argent des plaques Ilford Q 2 est de 0,2 mg/cm^2, soit pour une plaque de 25 x 5 cm^2 une teneur d'environ $2,5.10^{-4}$ mole/plaque.

Donc, même à une concentration de l'ordre de 1 g/l, le thiocyanate peut dissoudre une fraction importante des grains sensibles de l'émulsion.

Les figures V.7 et V.8 montrent les courbes sensitométriques de l'image interne et de l'image de surface pour différentes valeurs de la concentration en thiocyanate de potassium et du pH.

III.1 – Oxydation par un bain contenant un solvant de l'halogénure d'argent avec un pH = 2,5

Les courbes sensitométriques de l'image interne sont voisines les unes des autres et de la courbe sensitométrique obtenue après oxydation dans un bain sans thiocyanate. Il semble toutefois qu'une augmentation de la concentration de thiocyanate favorise l'attaque de l'image latente interne.

L'image de surface qui subsiste est beaucoup plus importante qu'en l'absence de thiocyanate dans le bain oxydant. Comme le révélateur de surface utilisé est le même que précédemment (cf. paragraphe C.II), il faut admettre que les centres d'image latente non oxydés deviennent plus nombreux.

III.2 – Oxydation par un bain contenant un solvant de l'halogénure d'argent avec un pH = 1

L'image interne est réduite de façon importante, ce qui semble indiquer que l'agent oxydant a pu atteindre une partie de l'image latente à l'intérieur du grain, la réaction d'oxydation ayant lieu grâce au faible pH.

Quant à l'image de surface, elle est plus importante qu'en l'absence de KSCN au même pH, mais plus faible que dans le cas d'une oxydation à pH 2,5. Ce qui semble confirmer l'existence d'une très faible proportion de centres d'image latente difficilement oxydables (proportion très faible puisqu'il y a une perte de sensibilité d'un facteur 10^4 environ au cours de l'oxydation). La nature de ces germes résiduels n'a pu être précisée, nous avons supposé qu'ils pourraient être constitués par de l'or ou des défauts cristallins créés par le bombardement ionique aux fortes expositions (*). Notons qu'il subsiste une image après oxydation prolongée de l'émulsion dans l'eau de brome (40 minutes avec une solution à 2,5 g/l), alors qu'un spectre de photons enregistrés sur la même émulsion disparaît totalement.

(*) Plusieurs travaux cités par NABARRO [108] montrent en effet que des dislocations dans les cristaux peuvent jouer le rôle de catalyseur.

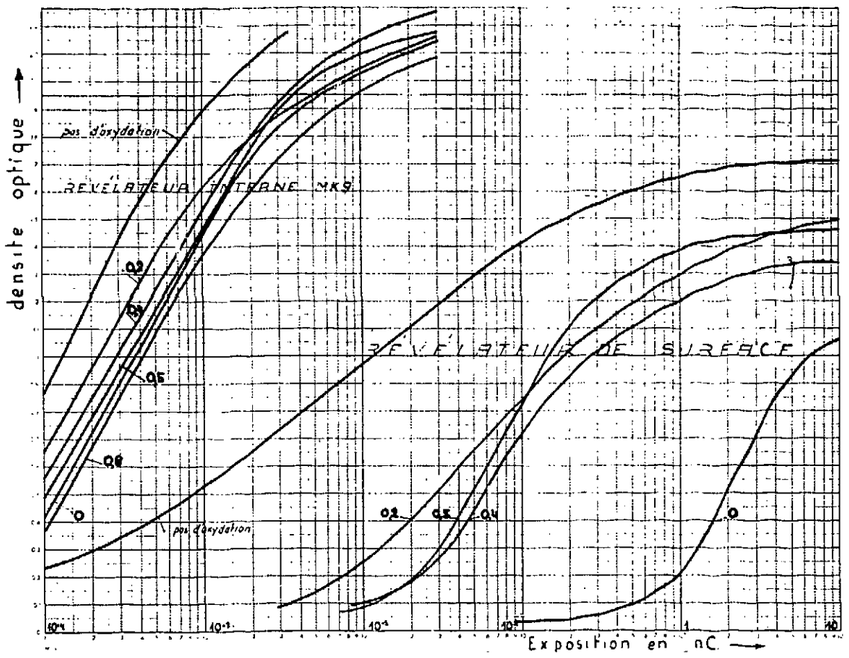


Figure V.7 – Oxydation de l'image latente à pH 2,5 pour différentes valeurs de la concentration en thiocyanate de potassium

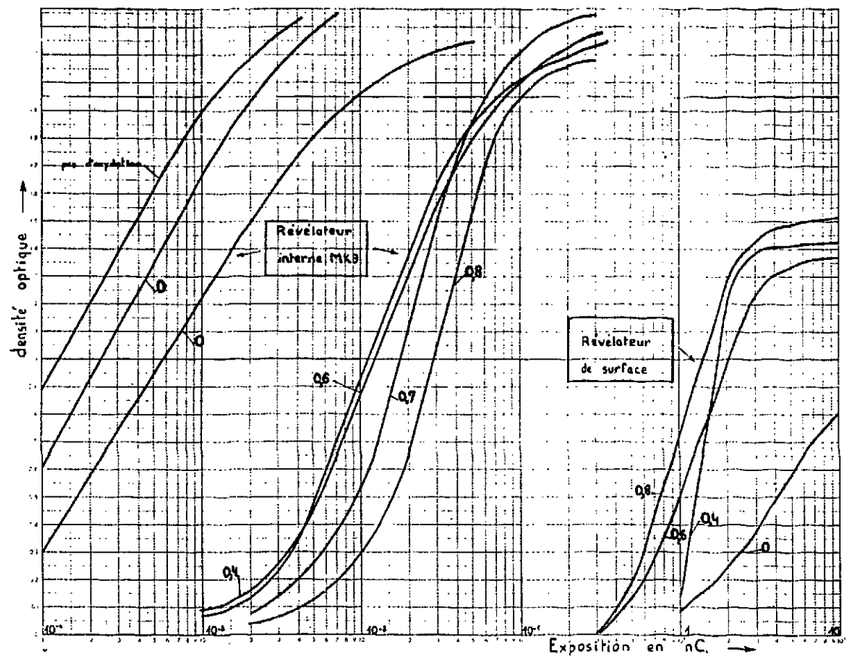


Figure V.8 – Oxydation de l'image latente à pH 1 pour différentes valeurs de la concentration en thiocyanate de potassium

C.IV – Application à la diminution du fond secondaire

Les essais de diminution du fond secondaire entrepris à la suite de cette étude ont été faits d'une part avec une solution oxydante à pH 2,5 et /KSCN/ = 0,8 g/l, d'autre part avec une solution oxydante à pH intermédiaire soit pH 1,6 et /KSCN/ = 0,2 g/l.

La figure V.9 reproduit quelques enregistrements de spectres de masse du niobium. On voit que le molybdène est décelable et dosable sur les plaques traitées alors qu'il ne l'est pas sur la plaque ayant subi le développement normal et sur la plaque oxydée dans un bain sans solvant de l'halogénure d'argent.

Le procédé a donné les résultats les plus satisfaisants avec la solution oxydante suivante :

$K_2Cr_2O_7$			4,9 g
H_2SO_4	Q S P	pH	1,6
Na_2SO_4			2,5 g
KSCN	ajouté au moment de l'emploi		0,4 g
H_2O	Q S P		1 000 cm^3

Deux plaques sont traitées simultanément dans deux litres de solution, une machine automatique assurant le traitement photographique complet : oxydation, lavage, développement, lavage, fixage, rinçage, séchage.

Les figures V.10 et V. 11 montrent les résultats obtenus avec des spectres de masse de fer d'une part, de chrome d'autre part, les expositions maximales étant égales à 100 nCb.

Remarquons qu'il serait peut-être possible d'éviter l'emploi du thiocyanate dans la solution oxydante – qui entraîne une plus grande perte de sensibilité –, en diminuant l'énergie des ions secondaires responsables du fond, soit en introduisant un potentiel positif en avant de la plaque photographique, soit en favorisant l'écoulement des charges positives comme le suggère WAGNER [94].

Les ions secondaires produiraient essentiellement dans ce cas une image latente superficielle qu'il est possible d'éliminer plus facilement.

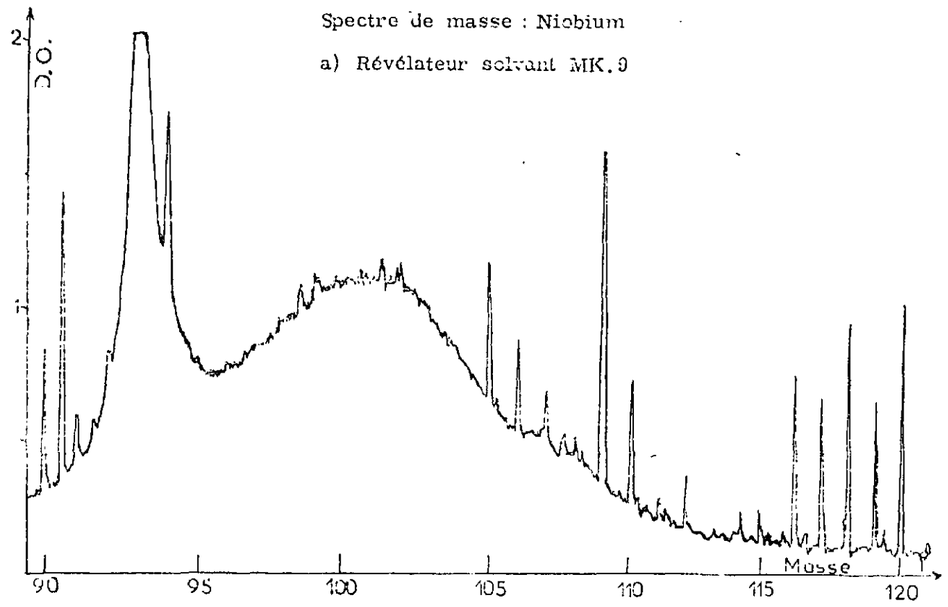
C.V – Généralisation de la technique du développement interne

Les résultats précédents permettent de conclure que l'image latente est distribuée différemment suivant l'énergie des particules incidentes. Celles qui cèdent beaucoup d'énergie au grain créent à la fois une image interne et une image de surface. Par contre, celles qui cèdent peu d'énergie créent essentiellement une image latente superficielle.

On peut penser que le procédé d'augmentation du rapport signal/bruit de fond précédemment décrit – où le signal est produit par les particules cédant le plus d'énergie au cristal – est applicable à d'autres cas.

En particulier, il semble possible d'améliorer la détection d'électrons de quelques dizaines de keV dans un bruit de fond γ de forte énergie en éliminant l'image latente superficielle (cas de la neutrographie).

En effet, les électrons de quelques dizaines de keV cèdent toute leur énergie aux grains qu'ils rencontrent : ils doivent donc créer à la fois une image latente interne et



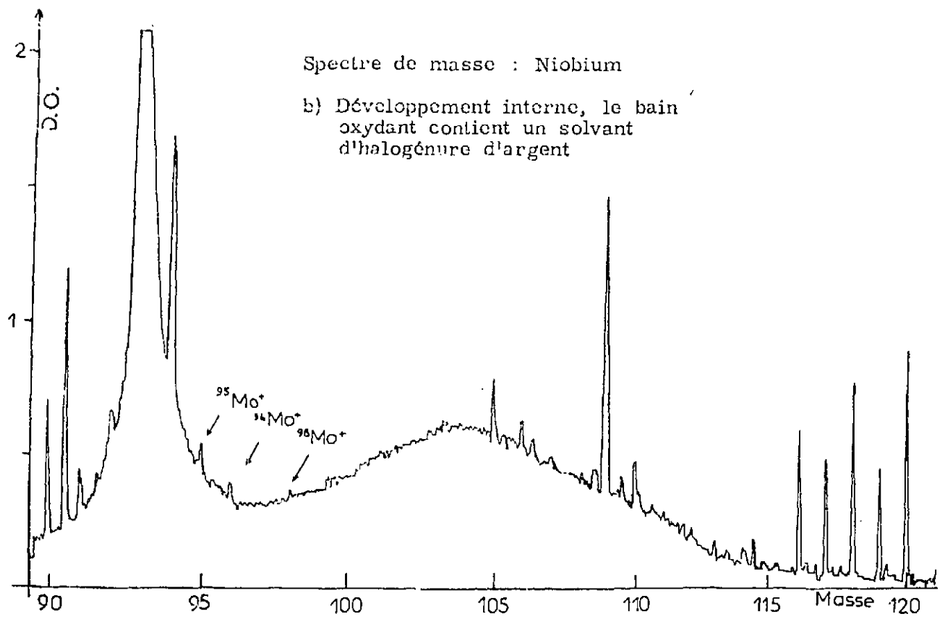
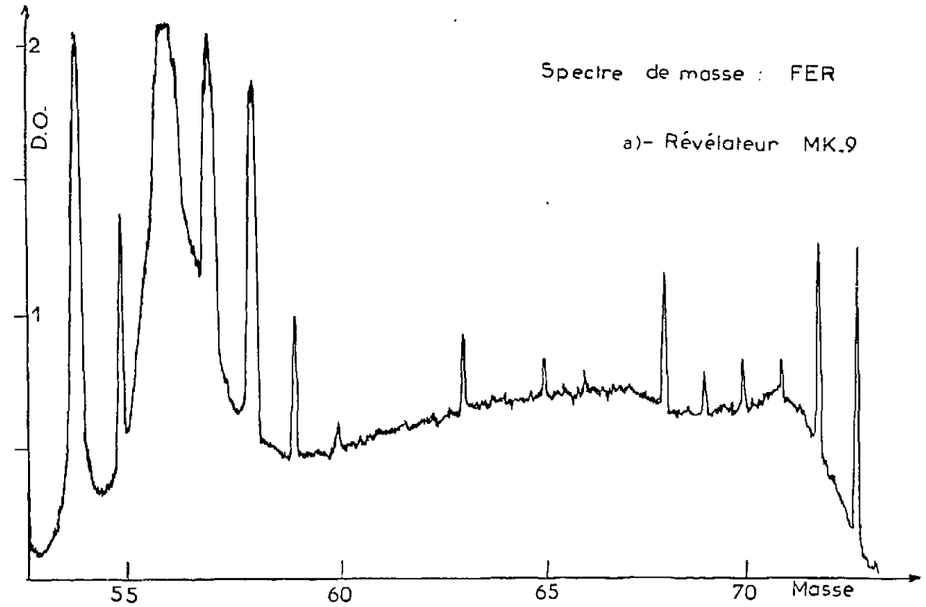


Figure V.9 – Comparaison des spectres de masse obtenus :
a) après développement usuel ;
b) après développement interne.



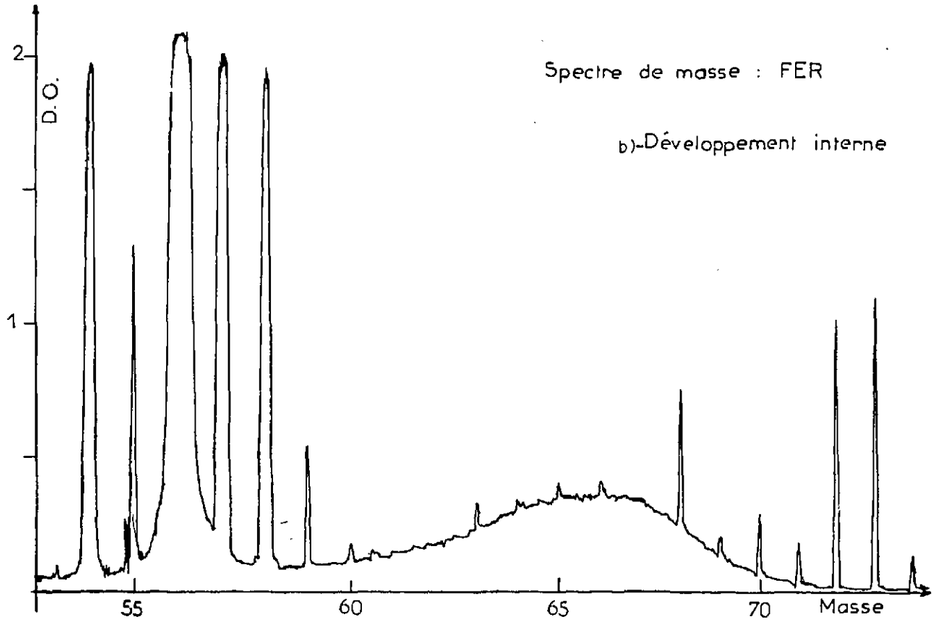
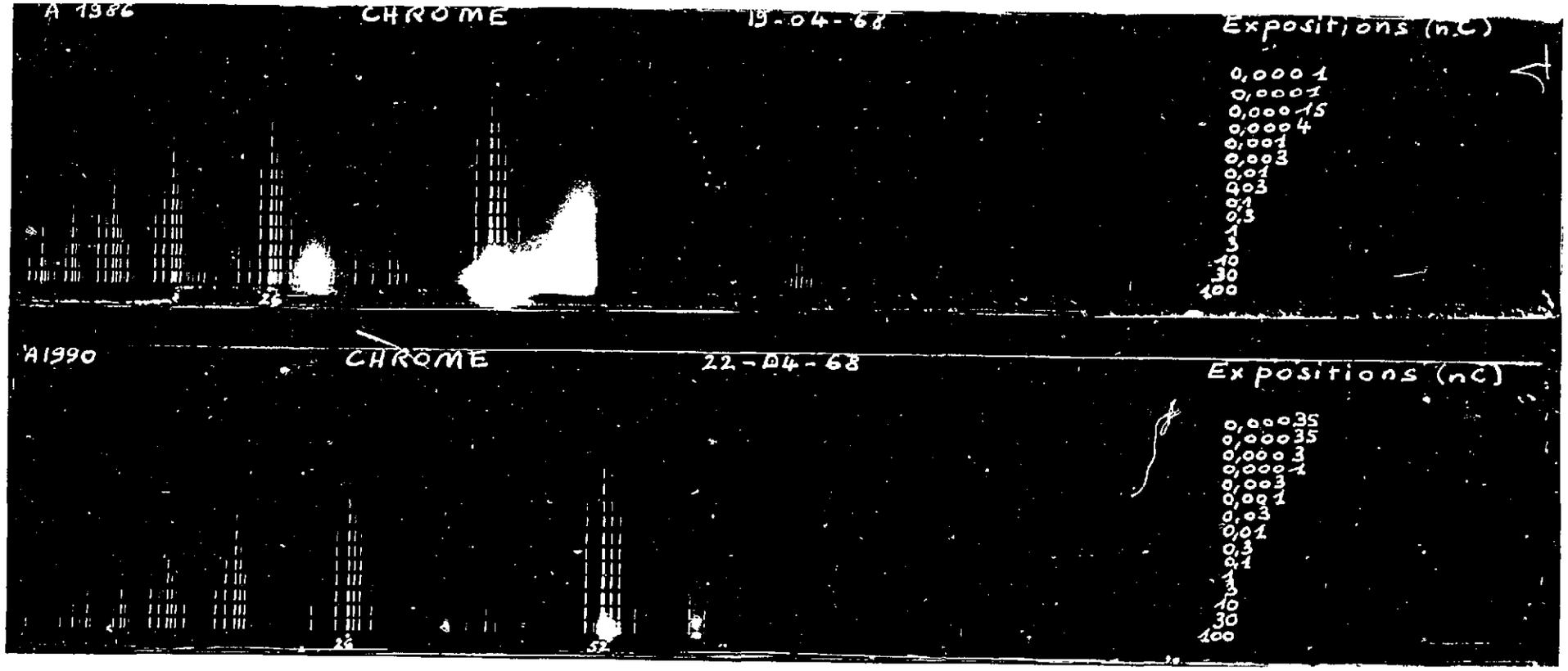


Figure V.10 – Comparaison des spectres de masse du fer obtenus
a) après un développement usuel ;
b) après un développement interne, le bain oxydant contenant un solvant de l'halogénure d'argent.

Figure V.10 - Spectres de masse du Fer

La plaque a été oxydée avant développement, en présence d'un solvant de Ag Br



1

2

Figure V.11 - Influence du thiocyanate dans le bain oxydant

1 - La plaque est développée dans un révélateur solvant

2 - La plaque est oxydée, avant développement, en présence d'un solvant de Ag Br

une image latente de surface. Par contre, le rayonnement γ de haute énergie va traverser un grain en cédant très peu d'énergie : les électrons libérés seront peu nombreux et dispersés dans le grain, ils formeront essentiellement une image de surface [107 c].

CHAPITRE VI

APPLICATIONS DES RESULTATS PRECEDENTS A L'ANALYSE PAR SPECTROGRAPHIE DE MASSE A ETINCELLES

A - LES DIFFERENTES EMULSIONS UTILISEES

Nous avons vu que les émulsions expérimentales Kodak Pathé type SC 5 et SC 7 sont plus sensibles que les émulsions Ilford Q 2.

Utilisées en analyse par spectrographie de masse, ces émulsions permettent d'abaisser la limite de détection des impuretés de façon importante. Elle devient de l'ordre de 10^{-3} atomes par millions avec une exposition maximale égale à 100 nCb [64, 109].

Jusqu'à présent, ces émulsions étaient destinées à la spectrographie ultra-violette [110] où seule la sensibilité de surface des grains intervient. Par contre, en spectrographie de masse, la sensibilité interne joue, comme nous l'avons vu, un rôle important et les différences que nous avons pu observer entre différents lots proviennent d'une différence de sensibilité interne.

B - DEVELOPPEMENT DES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES

B.I - Révélateur MK-9

Nous utilisons depuis près de deux ans le révélateur MK-9 qui dérive du révélateur MK-7 et dont la formule est la suivante :

- Rhodol ..... 2,5 g
- Sulfite de sodium ..... 50 g
- Hydroquinone ..... 4 g
- Carbonate de sodium ..... 50 g
- Thiocyanate de potassium ..... 1,8 g
- Thiosulfate de sodium ..... 8 g
- Bromure de potassium ..... 1,7 g
- Eau Q S P ..... 1 000 cm^3

Durée de développement : 3 minutes à 18°C.

Ce révélateur se conserve parfaitement malgré un léger trouble qui apparaît quelquefois après le développement des premières plaques. Il est possible de développer 15 à 20 plaques dans deux litres de révélateur sans qu'il soit altéré.

B.II – Réduction du fond

Suivant le cas, on peut utiliser une solution oxydante sans thiocyanate ou avec thiocyanate pour diminuer le fond secondaire.

Les bains sont préparés au moment de l'emploi à partir des solutions-mères suivantes :

A
- Dichromate de potassium ..... 49 g
- Sulfate de sodium ..... 25 g
- H_2O Q S P ..... 1 000 cm^3

B
- Acide sulfurique concentré et pur ..... 7 cm^3
- H_2O Q S P ..... 100 cm^3

C
- Thiocyanate de potassium ..... 40 g
- H_2O Q S P ..... 100 cm^3

a) Oxydation en l'absence de thiocyanate

100 cm^3 Solution A
10 cm^3 Solution B
H_2O QSP 1 000 cm^3

b) Oxydation en présence de thiocyanate

100 cm^3 Solution A
10 cm^3 Solution B
10 cm^3 Solution C
H_2O QSP 1 000 cm^3

La durée du traitement est de quatre minutes à 18°C dans les deux cas.
La durée du développement avec le révélateur MK-9 est ensuite de 6 mn.

L'application de cette technique de diminution du fond secondaire en analyse par spectrographie de masse entraîne une certaine perte de sensibilité. La question se pose de savoir si cette perte de sensibilité est la même pour tous les éléments [56].

Les comparaisons que nous avons faites entre les résultats d'analyse d'un même échantillon, provenant de plaques développées suivant cette technique ou suivant la technique classique, nous ont montré que la perte de sensibilité est voisine pour tous les éléments.

Le tableau suivant rassemble pour un échantillon de cuivre Johnson Matthey (C A 2), les facteurs E_{40} des différentes impuretés pour deux plaques ; l'une ayant subi le traitement oxydant, l'autre développée de façon habituelle.

Sauf pour le sodium avec lequel les résultats sont peu reproductibles, les rapports entre les facteurs E_{40} sont voisins pour tous les autres éléments.

Cependant une étude plus complète reste nécessaire.

C – EXPLOITATION DES DONNEES PHOTOMETRIQUES A L'AIDE D'UN PROGRAMME

L'utilisation d'une expression mathématique représentant la fonction de noircissement permet d'obtenir à l'aide d'un ordinateur les paramètres caractérisant la courbe

Elément	Na	Cr	Fe	Ga	Ag	Sn	Sb	Pb	Bi	N° plaque
Plaque traitée E_{40}	52,8	1,46	3,64	1,21	2,07	2,75	1,83	3,14	3,19	B 1080
Plaque témoin E_{40}	11,6	0,54	1,50	0,45	1,05	1,06	0,62	1,23	1,05	B 1082
Rapport $\frac{E_{40}\text{ plaque traitée}}{E_{40}\text{ plaque témoin}}$	4,5	2,7	2,4	2,7	2,0	2,6	2,9	2,6	3,0	

sensitométrique de l'émulsion.

Avec la formule : $T = \frac{I - T_s}{I + k_c E\,(I + Ck_c E)}$ (cf. chapitre II), on obtient en particulier le

paramètre $(k_c)_m = \theta_m \cdot \frac{\epsilon_m}{I - T_s}$ avec

$$\theta_m = \frac{2}{h_m \times l_m} \cdot a_m \cdot \frac{I}{I + 2\zeta_2 + 3\zeta_3} \cdot \frac{I}{e} \quad .$$

ϵ_m = sensibilité photographique de l'élément matrice ;

a_m = abondance isotopique de l'isotope considéré.

La même expression mathématique peut servir à obtenir la courbe de calibrage d'une impureté qui sera caractérisée par le paramètre $(k_c)_i$

$$(k_c)_i = \theta_i \cdot \frac{\epsilon_i}{I - T_s} \text{ avec } \theta_i = \frac{2}{h_i \times l_i} \cdot t_i \cdot a_i \cdot \frac{I}{I + 2\zeta_2 + 3\zeta_3} \cdot \frac{I}{e}$$

où t_i est la teneur de l'impureté et ϵ_i sa sensibilité photographique.

Le rapport des facteurs $(k_c)_i$ / $(k_c)_m$ fournit donc la mesure de la teneur de l'impureté, compte tenu des facteurs correctifs : largeur de raie, taux de polychargés, sensibilité photographique.

Un programme calcul [111] permet de déterminer les teneurs à partir des données photométriques.

Deux options sont possibles : dans un cas on calcule les paramètres k_c, C et T_s pour chaque élément, dans un autre cas on calcule les paramètres k_c, C et T_s pour la matrice ou une impureté donnée, puis on impose aux courbes des autres éléments les paramètres C et T_s.

D - VARIATION DE SENSIBILITE EN FONCTION DE LA NATURE DES IONS

Nous avons vu que l'écart entre les sensibilités des ions de masse différente, diminue lorsque leur énergie croît. Il y a donc avantage à utiliser une tension d'accélération des ions aussi élevée que possible, la correction de l'effet de masse est ainsi limitée.

Pour l'énergie 20 keV, et les émulsions Q 2 développées avec un révélateur du type MK-9 nous proposons de tenir compte de l'effet de masse par la relation :

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_i} = \left(\frac{M_i}{M_m}\right)^{0,2}$$

La correction de l'effet d'énergie qui intervient dans le calcul du taux de polychargés peut se faire en utilisant le graphique de la figure III.5.

CONCLUSION

L'action des particules chargées sur les émulsions sensibles conduit à deux phénomènes :

- d'une part, formation dans les grains d'halogénure d'argent d'une image latente, ce phénomène primaire étant le plus important ;
- d'autre part, pulvérisation des couches superficielles de l'émulsion : les particules secondaires émises agissent à leur tour sur les grains d'halogénure.

- Nous avons tenté d'interpréter la formation de l'image latente dans les grains sensibles à l'aide de la théorie photographique de GURNEY-MOTT [51] en tenant compte des apports de MITCHELL [47, 48]. Pour ceux-ci, il existe dans le cristal avant exposition des pièges à électrons et à trous positifs ainsi que des ions Ag^+ interstitiels.

Nous avons supposé en outre que l'impact des particules chargées d'énergie moyenne (de l'ordre de 20 keV) sur l'émulsion libère en général, en un temps très court, un grand nombre d'électrons dans les grains d'halogénure d'argent.

L'image latente est vraisemblablement constituée d'argent. Cependant, au cours de cette étude, nous avons constaté qu'une faible proportion de grains portait une image latente difficilement oxydable ; la nature de cette image latente n'ayant pu être précisée, nous avons émis l'hypothèse qu'elle pourrait être constituée par des défauts cristallins dûs au bombardement ionique, hypothèse qui mériterait une étude approfondie.

L'image latente formée dans le grain peut être à la fois superficielle et interne.

En tenant compte de ces résultats, un révélateur spécifique pour le développement des émulsions sensibles en spectrographie de masse a été mis au point : il permet de révéler l'ensemble de l'image latente. Ce révélateur accroît la sensibilité de l'émulsion aux ions d'un facteur deux à trois, il augmente le noircissement maximal et le facteur de contraste.

Sur le plan de l'analyse, ces améliorations permettent d'abaisser la limite de détection des impuretés d'un facteur deux à trois à une exposition donnée ; d'autre part, la précision des résultats d'analyse est accrue grâce à la pente plus importante de la courbe sensitométrique.

- Développées avec ce révélateur, les émulsions Ilford Q 2 présentent un écart de sensibilité, entre les ions légers et les ions lourds, qui décroît à mesure que l'énergie des ions augmente. En particulier pour l'énergie des ions $E_c = 20$ keV, la variation de sensibilité relative en fonction de la masse M_x des ions est de la forme $\epsilon_r(X) \simeq \left(\frac{56}{M_x}\right)^{0,2}$. Aux faibles énergies la variation de sensibilité en fonction de l'énergie des ions est de la forme $\epsilon \simeq k_E \cdot E_c^{9/4}$.

Les calculs des profondeurs de pénétration des ions dans l'émulsion montrent que l'on ne peut interpréter ces résultats en supposant un choc direct ion → grain.

La question de savoir comment se fait le transfert d'énergie reste donc posée.

- Les particules de faible énergie (de l'ordre du keV) qui sont à l'origine du fond secondaire créent dans les grains d'halogénure d'argent une image latente superficielle ou sub-superficielle.

Cette image latente s'ajoute dans certains grains à l'image créée par les ions d'énergie moyenne ; le développement usuel ne permet pas de distinguer entre les deux images.

Nous avons montré que l'on peut faire disparaître l'image latente superficielle par oxydation et l'image latente sub-superficielle par oxydation en présence d'un solvant de l'halogénure d'argent. L'utilisation du révélateur précédent permet alors de révéler seulement l'image interne du grain qui est celle des ions d'énergie moyenne.

Sur le plan de l'analyse, on améliore ainsi le rapport signal/bruit de fond. Des raies qui n'apparaissent pas avec un développement usuel à cause du fond secondaire deviennent visibles après ce développement interne : des impuretés comme P dans Al, Co dans Fe, Mo dans Nb deviennent dosables à des traces très faibles, de l'ordre de grandeur des autres impuretés.

Il semble possible d'étendre cette technique d'augmentation du rapport signal/bruit de fond aux phénomènes photographiques dans lesquels le signal est constitué par des particules qui cèdent beaucoup d'énergie au grain et le bruit de fond par des particules qui cèdent peu d'énergie au grain.

Manuscrit reçu le 29 Janvier 1969

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. KOENIGSBERGER und J. KUTSCHEWSKI

über photographische Wirkung der Kanalstrahlen und damit verbundene Erscheinungen
Phys. Z. 11, 666, 1910

[2] J.J. THOMSON

Rays of positive electricity
Phil. Mag. 21, 225 - 248, 1911

[3] J.J. THOMSON

Rays of Positive Electricity, Longmans, Green, 1913

[4] F.W. ASTON

Mass Spectra and Isotopes, Edward Arnold, London, 1942
4a - page 38, 4b - page 74, 4c - pages 87-88, 4d - page 92

[5] F.W. ASTON

A New Mass Spectrograph and the Whole Number Rule, Proc. Roy. Soc. A 115 p. 487, 1927

[6a] F.W. ASTON

Photographic plates for the detection of mass rays
Proc. Camb. Phil. Soc. 22, 553, 1925

[6b] Ibid, p. 551

[7] P. GLAKFIDES

Chimie et Physique Photographiques, Publi. Photo Cinéma, Paul MONTEL, 3ème Ed. 1967, p. 428 : Méthode Schumann

[8] F.W. ASTON

The Isotopic Constitution and Atomic Weights of Se, Br, B, W, Sb, Os, Ru, Fe, Ge, Rh
Proc. Roy. Soc. A 132, p. 487, 1931

[9] A.J. DEMPSTER

Phys. Rev. 11, 316, 1918 et Phys. Rev. 20, 631, 1922, cité par F.W. ASTON dans Mass Spectra and Isotopes

[10] J. MATTAUCH and R. HERZOG

Z. Phys. 89, 786, 1934

[11] a) H.EWALD und H. HINTENBERGER

Methoden und Anwendungen der Massenspektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim, 1953

b) Ibid, p. 94

[12] R. JAYARAM

Mass Spectrometry Theory and applications, Plenum Press, New-York, 1966 chapitre I, p. 1

[13] E.B. OWENS

Mass Spectrometry Analysis of Solids - edited by A.J. AHEARN, Elsevier Co, 1966, chapitre III

[14] a) A.J. AHEARN

Mass Spectrographic Detection of Impurities in liquids, J. Appl. Phys. 32, 7, 1961

b) A.J. AHEARN

Chap. IV, in Mass Spectrometric Analysis of Solids (ouv. cité)

[15] M. NALBANTOGLU

Analyse des métaux à bas point de fusion par la spectrométrie de masse à étincelles
In Advances in Mass Spectrometry, Vol. III, p. 103, edited by the Institute of Petroleum, London, 1966

[16] B. GOSHGARIAN and A. JENSEN

Interatomic properties of solids demonstrated by spark ion source
12th Annual Conf. on Mass Spectr. and Allied Topics, Montréal, 1964

[17] R. HONIG

Analysis of solids by mass spectrometry
Advances in Mass Spectrometry, Vol. III (ouv. déjà cité) pp. 101 - 129

[18] J. FRANZEN

Die Beschleunigung positiver und negativer Ionen im Wechselfeld des Vakuum - Hoch - frequenzfunkens nach Dempster
Z. Naturforschg. 18 a, 410-417, 1963

[19] J.R. WOOLSTON and R.E. HONIG

Energy distribution of ions formed in the rf spark source
Rev. Sci. Instr. 35, n° I, 69-74, 1964

[20] R. HERZOG

Z. Phys. 89, 447, 1934, cité par Hintenberger et Ewald dans "methoden und awendungen der Massen Spektroskopie (ouvr. déjà cité)

[21] C.F. ROBINSON

Second Order Aberrations in a Modified Mattauch-type Mass Spectrometer
Rev. Sci. Instr. 28, n° 10, 777-779, 1957

[22] R. STEFANI

Aberrations et largeur de raies dans un spectromètre de masse à étincelles
Méthodes Physiques d'Analyse, n° 3-4, pp. 144-148, 1966

[23] P. VALERIANO

Le spectromètre de masse SM-602
Méthodes Physiques d'Analyse, 1968, (à paraître)

[24] H. HINTENBERGER and L.A. KÖNIG

Mass spectrometers and mass spectrographs corrected for image defects
Advances in Mass Spectrometry, Pergamon Press, London, 1959, pp. 16-35

[25] J. FRANZEN

Thèse MAINZ (1963) "Untersuchungen über die Massenspektrographische Festkörperanalyse mit dem H.F. als Ionenerzeuger

[26] P. VALERIANO - A. CAVARD - R. STEFANI - R. BOURGUILLOT - M. DESJARDINS

Le problème des largeurs de raies en spectrométrie de masse à étincelles
Méthodes Physiques d'Analyse - pp. 266-273, juillet-septembre 1966

[27] J. FRANZEN and K.D. SCHUY

Précision of Mass Spectroscopic Spark-Source Analysis of Conducting Materials
Z. Anal. Chem. 223, pp. 295-323, 1967

[28] N.J. FELICI

Introduction à la physique corpusculaire - Gauthier-Villars, Paris (1965) p. 105 et suivantes

[29] H.J. SVEC and R.J. CONZEMIUS

Electrical Detection in Spark Source Mass Spectrography, in Advances in Mass Spectrometry, Vol. 4, edited by E. KENDRICK, the Institute of Petroleum, 1968

[30] C.W. HULL

The sensitivity, Accuracy and Speed of Spark Source Electrical Detection
Communication n° 114, Conf. on Mass Spectr. and Allied Topics, Pittsburg, 1968

[31] a) W. RUDLOFF

Absolute schwärzungskurven Massenspektrographischer Photomaterialien für Positive Ionen
Z. Naturforschg. 16 a, 1263-1264, 1961

b) W. RUDLOFF

Ibid Z. Naturforschg, 17 a, 414-421, 1962

[32] J.M. MAC CREA

Characteristics of ion-sensitive émulsions for mass spectrography I
Appl. Sectro, 20, 3, 181-188, 1966

[33] Ibid II, Appl. Spectr. 21, 5, 305-311, 1967

[34] A. CAVARD - R. STEFANI et R. BOURGUILLOT

Essais comparatifs d'émulsions sensibles en spectrométrie de masse à étincelles
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 263, pp. 928-931, Oct. 1966

[35] E. BURLEFINGER und H. EWALD

Die Empfindlichkeit von Ilford Q I Platten für Ionen bis 25 keV energie
Z. Naturforschg 18 a, 1116-1121, 1963

[36] P. BRIX

Die Photographische Wirkung mittelschneller Protonen
Z. Phys. 126, 35-48, 1949

[37] H. WAGNER und H. MAI

Die Massenabhängigkeit der Schwärzungswirkung von 20 keV - Ionen bei verschiedenen typen von Einkornschichten. XX int. Symp. Reinstoffe in Wissemshaft und Technik - Dresde, Oct. 1965

[38] A.E.I. Technical Information Sheet A 255

"Developping conditions for Ilford Q 2 photoplates coated with B A 76 emulsion" avril 1965

[39] J.W. GUTHRIE

Evaluation of a modified Ilford Q 2 photographic emulsion for mass Spectrographic uses, SANDIA Lab. Albuquerque (N.M. J. Techn. Mem. SC-TM 64-534), 1964

[40] R.E. HONIG - J.R. WOOLSTON and D.A. KRAMER

Gelatin free ion sensitive plates for mass spectrography
Rev. Sci. Instr. 38, pp. 1703-1707, 1967

[41] M.H. HUNT

Vapor deposited silver bromide as an ion detector for mass spectrography
Anal. Chem. 38, 4 pp. 620-622, 1966

[42] K.T. BAINBRIDGE

The blackening of photographic plates by positive ions of the Alkall metals
J. Franklin Inst. 212, pp. 489-506, 1931

[43] J.M. Mc CREA

Photographic indexing Technique for Evaluating Emulsion Uniformity of Spectrographic Plates
Communication n° 105 - 11th Annual Conference on Mass Spectrometry, San Francisco, California, 1963

[44] R.E. HONIG

Analysis of solids by mass spectrometry
In : Advances in Mass Spectrometry, edited by Mead, Vol. 3, pp. 101-129, 1966

[45] C.E.K. MEES

The theory of the photographic process
Chap. 3, Preparation and Properties of Gelatin, Mc Millan Co, New-York, 1963

[46] The Theory of the Photographic Process, edited by T.H. JAMES, Mc Millan Co, New-York, 1966

a) Chapitre I, Properties of Silver Halides
b) Ibid, p. 90
c) " p. 99
d) " p. 100
e) " p. 102
f) " p. 103
g) " p. 326
h) " p. 106

[47] a) J.W. MITCHELL

Photographic sensitivity, Reports on Progress in Physics, Vol. XX published by the Physical Sty, London pp. 433-515, 1957

b) Ibid, p. 475
c) Ibid, p. 495
d) Ibid, p. 505

[48] a) J.W. MITCHELL

Some aspects of the theory of photographic sensitivity
Analytical Chemistry, 66, pp. 2 359-2 367, 1962

b) Ibid, p. 2 362
c) Ibid, p. 2 363

[49] H.W. WERNER and J.M. NIEUWENHUIZEN

On the distribution of AgBr grains in photographic plates for ion detection in mass spectrometers
Z. Naturf. 22 a, 7, pp. 1035-1039, 1967

[50] J. BESSON

Les mécanismes élémentaires en cinétique hétérogène
III – Essai de symbolique des défauts de réseau - Processus de réaction diffusion
J. Chim. Phys. 62, n° 9, pp. 937-941, 1965

[51] N.F. MOTT and R.W. GURNEY

Electronic Processes in Ionic Crystals
Dover Publications, New-York, Second Edition, 1948

[52] J. FRANZEN – K.H. MAURER und K.D. SCHUY

Uber den Ionennachweis mit Photoplatten
Z.T.Naturforschg, 21 a, pp. 37-62, 1966

a) Part IV
b) Part II
c) Part I
d) Part III

[53] M. DESJARDINS

Communication privée

[54] P.R. KENNICOTT

Surface Developper for Mass Spectrograph Plates
Anal. Chem. 37, pp. 313-314, 1965

[55] P.R. KENNICOTT

An Internal Image Discrimination Developer for Mass Spectrograph Plates
Anal. Chem. 48, 4, pp. 633-636, 1966

[56] A. CAVARD

Improvements in ion detection by photographic development process
Advances in Mass Spectrometry, Berlin, Sept. 1967

[57] C.E.K. MEES

(ouvrage déjà cité) p. 162

[58] H. WAGNER

Physical Principles of Quantitative Mass Spectrographic Analysis with a photoplate
Acta Imeko, Budapest, 5, 526, pp. 1-7, 1961

[59] J. FRANZEN und E HEBEDA

Z. F. Naturforschg, 17a, pp. 476-478, 1962

[60] K.D. SCHUY and J. FRANZEN

Assessment of quantitative evaluation methods of photographic spectra in mass spectroscopic spark source analysis
Z. Anal. Chem., 225, pp. 260-294, 1967

[61] R. STEFANI

Théorie et technique de la spectrométrie de masse à étincelles
Rapport C.E.A. Fa 1968, n° R 3445

[62] J. PELLET et D. RUQUET

Exploitation automatique des données spectrales sur plaque photographique par sélecteur multicanaux
Communication présentée à la Commission de Spectrométrie de Masse du G.A.M.S. à Grenoble, le 7.3.1968 (à paraître dans Méthodes Physiques d'Analyses)

[63] J. FRANZEN und H. HINTENBERGER

Über die Ionenbildung in Vakuum Hochfrequenzfunken
Z. Naturforschg, 18 a, pp. 397-409, 1963

[64] A. CAVARD – A.M. ANDREANI et R. STEFANI

Analyse de gaz légers dans les métaux par spectrométrie de masse à étincelles
Méthodes Physiques d'Analyse, pp. 37-42, Janvier-Mars 1967

[65] J. MATTAUCH und H. EWALD

Naturwiss, 41, p. 487, 1943

[66] J.R. CHURCHILL

Techniques of quantitative spectrographic analysis
Indus. and Eng. Chem. 16, 11, pp. 653-670, 1944

[67] M. DESJARDINS

Essais d'analyse absolue par spectrométrie de masse à étincelles
Thèse Grenoble, n° 459, 1964

[68] J. FRANZEN and K.D. SCHUY

Improved precision in evaluation of ion-sensitive photoplates by a computer program
Z. Naturforschg, 21 a, pp. 1479-1488, 1966

[69] A. CAVARD

Detection photographique des ions en spectrographie de masse
Exposé devant la Commission de Spectrométrie de Masse du G.A.M.S. Paris, avril 1965

[70] H. WAGNER und H. MAI

Die Schwärzungskurve photographischer Einkornschichten als grundlage quantitativer massenspektrographischer analysen
2° Int. Symp. Reinstoffe in Wissemschaft und Technik, Dresde, Oct. 1965

[71] KINOSHITA

Proc. Roy. Soc. London, A 83, p. 432, 1910

[72] H. WAGNER

Über die Schwärzung von Agfa - Schumann und Q 2 Platten durch Ionen verschieden Massen von 2,5 - 20 keV Energie
An. Phys. 7, 13, pp. 189-207, 1964

[73] C.W. HULL

Photographic Quantitative Analysis with a solids spark mass spectrograph
10th Mass Spectrometry Conference, New-Orléans, p. 404, 1962

[74] M. DESJARDINS

Techniques in spark source mass spectrometry
Advances in Mass Spectrometry, Berlin, Sept. 1967

[75] A. CORNU

Spark source mass spectrometry
General Review - Advances in Mass Spectrometry, Vol. 4, pp. 401-418 - ouv. cité, (1968)

[76] E. BURLEFINGER und H. EWALD

Empfindlichkeit von Ilford Q I Platten
Z. Naturforschg. 16a, pp. 430-431, 1961

[77] E.B. OWENS

The effect of Ion Mass and Ion Energy on the Sensitivity of Ilford Q 2 Plates as Ion detectors in Mass Spectrography
Appl. Spectr. 16, n° 5, pp. 148-150, 1962

[78] E.B. OWENS and N.A. GIARDINO

Quantitative Mass Spectrometry of Solids
Anal. Chem. 35, n° 9, pp. 1 172 - 1 178, 1963

[79] J.R. WOOLSTON - R.E. HONIG and E.M. BOTNICK

Response of Ion Sensitive Plates as a Function of Ion Energy
Rev. Sci. Instr. 38, n° 12, pp. 1708-1713, December 1967

[80] P. BRIX und G. DEHMELT

Die Photographische Wirkung mittelschneller Protonen II : Messungen an Ilford "Q" Platten
Z. Phys. 126, 728-733, 1949

[81] H. WAGNER und H. MAI

Absolute Schwärzungskurven von Ionen im Energiebereich von 250-2500 eV auf Agfa-Schumann Platten
Z. Naturforschg. 19 a, pp. 1624-1627, 1964

[82] J. LINDHARD and M. SCHARFF

Energy dissipation by ions in the keV region
Phys. Rev. 124, 1, pp. 128-130, 1961

[83] J. LINDHARD - M. SCHARFF and H.E. SCHØTT

Range concepts and heavy ion ranges
Math. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk, 33, n° 14, 1963

[84] J. LINDHARD - V. NIELSEN and M. SCHARFF

Integral equations governing radiations effects
Math. Fys. Medd. Dan Vid. Selsk, 33, n° 10, 1963

[85] J. EHRLICH

Ilford Ltd (communication privée), 1965

[86] Ph. GLOTIN

Influence des défauts sur la canalisation d'ions de phosphore dans le silicium
(à paraître dans le Journal de Physique)

[87] H. WAGNER

Cité par WERNER [44]

[88] A. ROLLAND et C. MARECHAL

Communication privée

[89] T.H. JAMES

The theory of the photographic process
ouv. cité, p. 324

[90] a) C.E.K. MEES

Ouvrage déjà cité, p. 511

b) Ibid, pp. 677-680

[91] K.A. YAMAKAWA

Silver Bromide Crystal Counters
Phys. Rev. 82, n° 4, pp. 522-526, 1951

[92] P. GLAKFIDES

Chimie et Physique Photographiques
Publi. Photo-Cinéma, Paul Montel, 3° Edition, p. 443, 1967

[93] J. POURADIER

Physico-Chimie des cristaux d'halogénure d'argent
Conférence Paris, mai 1968 : "les bases scientifiques de la photographie et de ses applications"

[94] H. WAGNER und R. HERGT

Zum Mechanismus der sekundär - Untergrundschwärzung Ionenbestrahlter Photoplatten
Z. Naturforschg. 22 a, pp. 1984-1989, 1967

[95] H. MAI

Contribution to the investigation of backgrounds effects in spark source mass spectrography
Advances in Mass Spectrometry, vol. 3, p. 163 - Institute of Petroleum, London 1966

[96] N.W. ADDINK

Suppression of halo on photographic plates used in mass spectrometry
Nature, 211, n° 5054, pp. 1168-1169, 1966

[97] M. MENETRIER

Essai d'amélioration du seuil de sensibilité par élimination du halo d'émission secondaire autour des raies de la matrice
Rapport PECHINEY, n° 1113, 1966

[98] A.J. AHEARN and D.L. MALM

Background reduction in photographs of mass spectra
Applied Spectros. 20 n° 6, pp. 411-412, 1966

[99] A.J. AHEARN

Spark source mass spectrometric analysis of solids
International Symposium on trace characterization, Gaithersburg Ma.

[100] D.H.O. JOHN and G.T.J. FIELD

A textbook of photographic chemistry
Chapman and Hall Ltd, London (p 40), 1963

[101] G.W. STEVENS

A technique for examining latent image distribution
Photo. Jour. Vol. 82, pp. 42-47, 1942

[102] R. DEBOT

Action de l'acide chromique sur l'image photographique latente
Bulletin Soc. Roy. Sc. Liège, Vol. 40, pp. 332-342, 1941

[103] W.F. BERG

Latent image distribution and Herschel effect
Photo. Journ. 87 B, pp. 112-126, 1947

[104] R.V. DYBA and T.B. SMITH

Effect of developpers and of pH in latent image distribution studies
Photo. Eng. 7, n° 2, pp. 98-104, 1956

[105] a) G. CHARLOT

L'analyse qualitative et les réactions en solution
MASSON (1957), p. 189

b) Ibid. p. 334

[106] W.M. LATIMER

Oxydation potentials
2nd Edition - Prentice - Hall Inc. 1961, p. 249

[107] a) C.E.K. MEES

The theory of the photographic process
ouv. cité, p. 116 et p. 174

b) Ibid, p. 8

c) Ibid, p. 192

[108] F.R. NABARRO

Theory of cristal dislocation
Oxford Clarendon Press, 1967, p. 324

[109] A. ROLLAND et C. MARECHAL

Utilisation d'émulsions centrifugées dans la spectrographie
Congrès de photographie, Cologne, octobre 1966

[110] W.K. FOWLER - W.A. RENSE and W.R. SIMMONS

Film calibration for Rocket ultraviolet spectrographs
Appl. Optics 4, n° 12, pp. 1596-1601, 1965

[111] B. CORNU

Communication privée

[112] W.F. BERG

Les sous-germes et la dispersité des germes de l'image latente
Sci. et Ind. Phot. 2ème série, 20, pp. 401-409, 1949

FIN