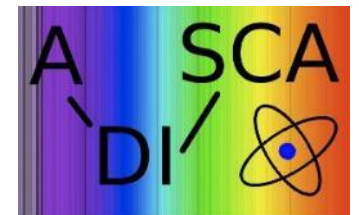


*La succession des découvertes de 1650 à nos jours ayant permis de développer le spectromètre de Fluorescence X actuel.*

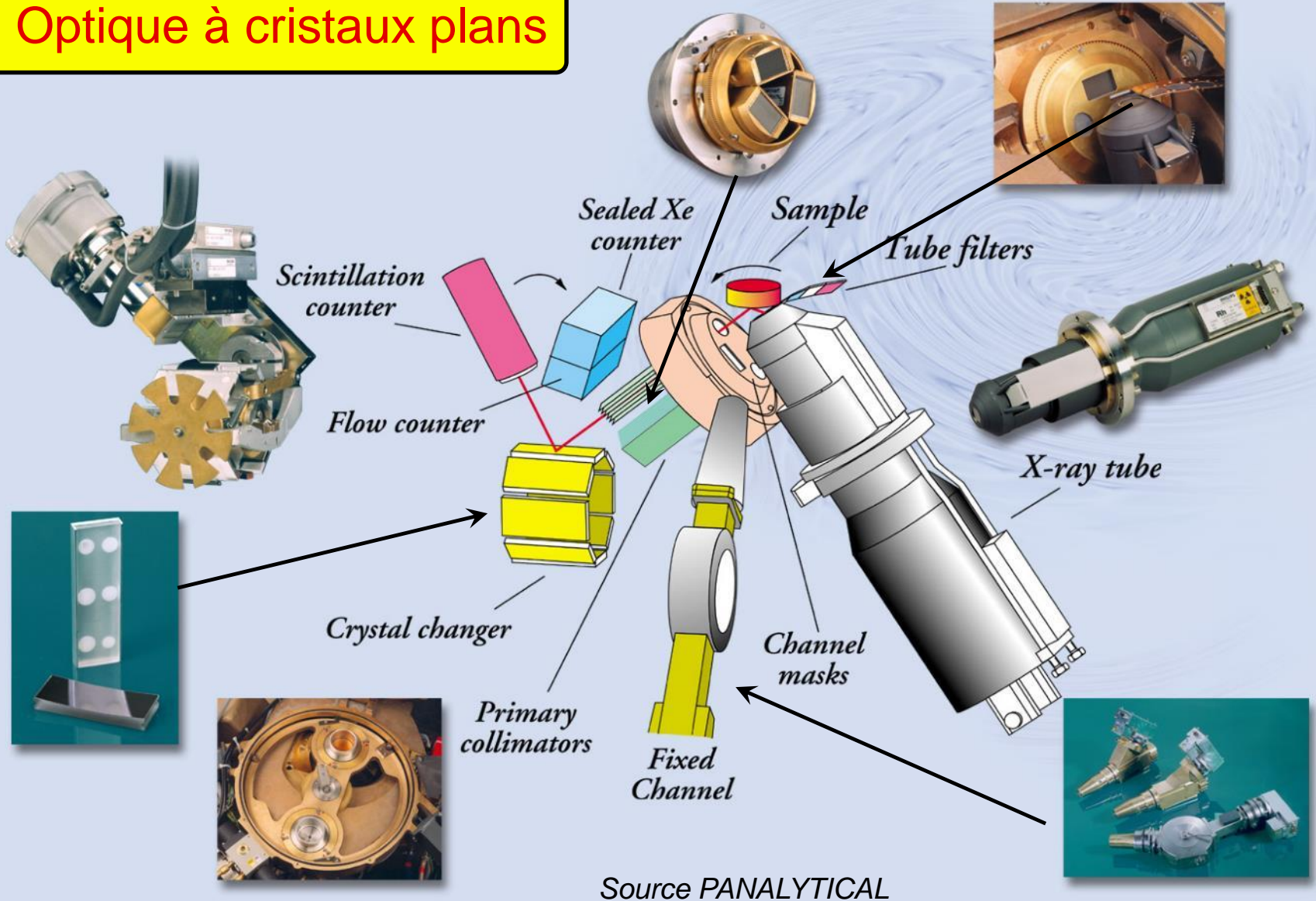
Jean Paul QUISEFIT

jp\_quisefit@yahoo.fr

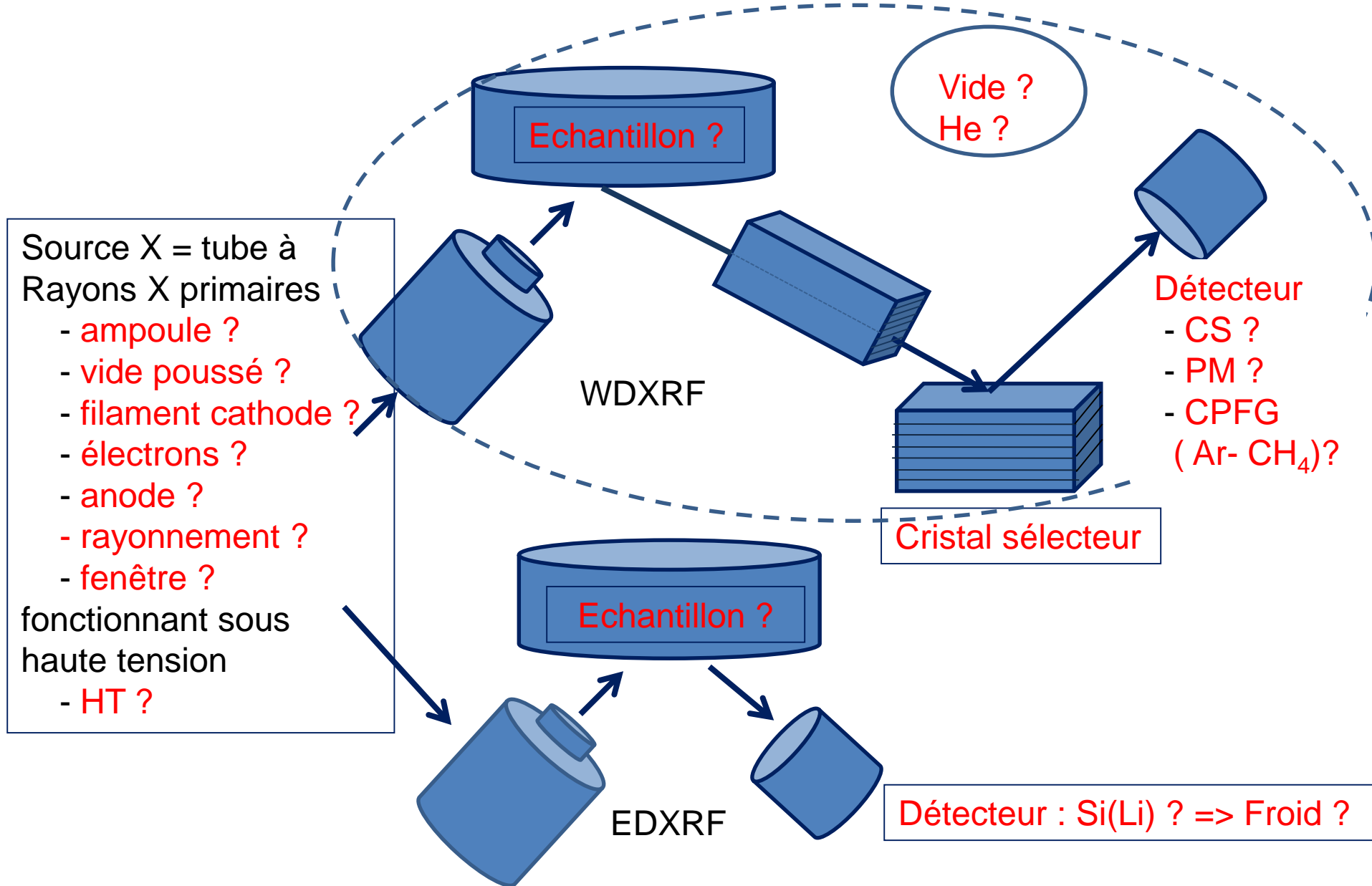


# Spectromètre dispersif en longueur d'onde

## Optique à cristaux plans



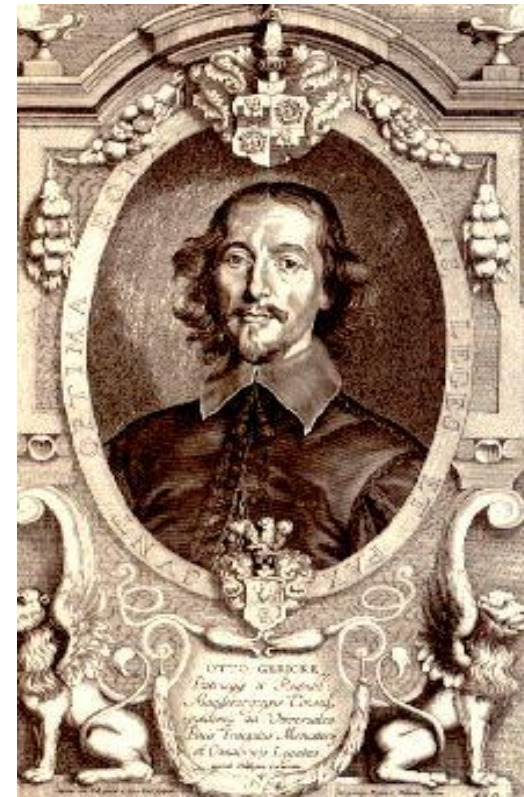
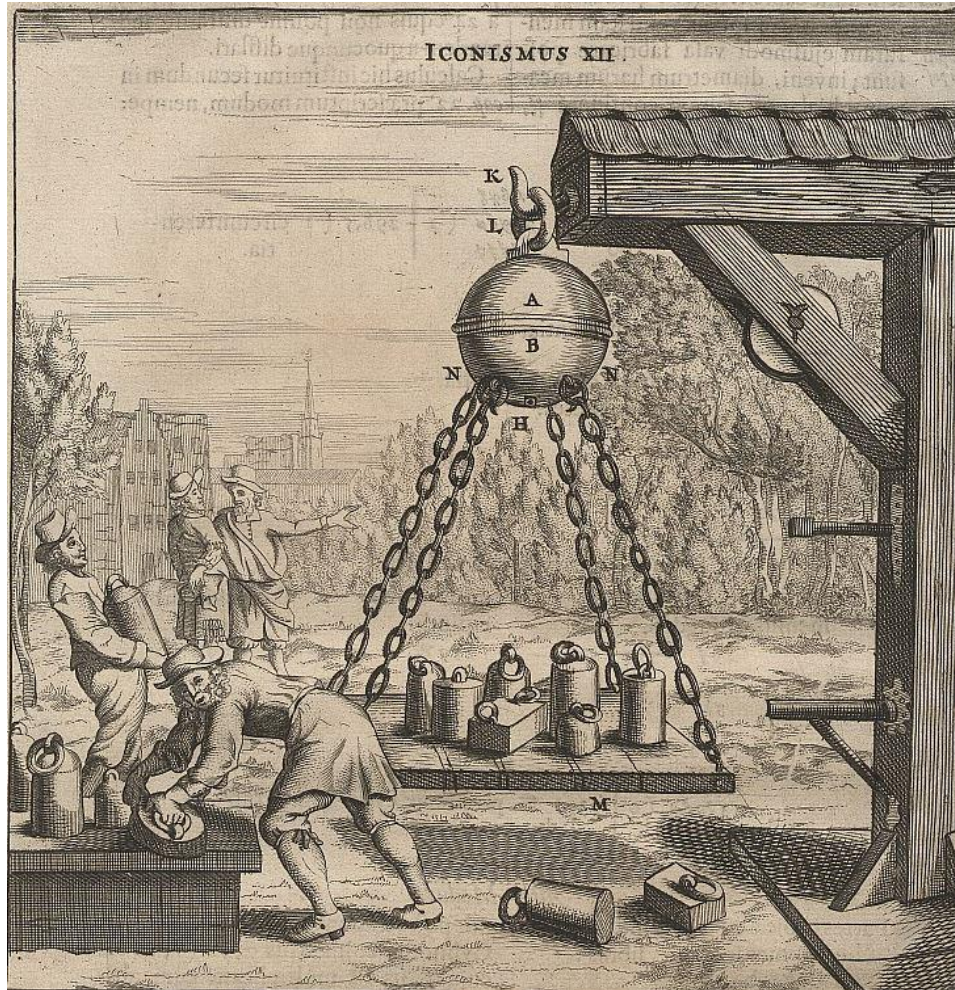
# Les deux familles de spectromètre





# 1650 : Le vide

La Pompe à vide est inventée en 1650 par Otto Von GUERICKE  
**Expériences des sphères de MAGDEBOURG**  
**Devant la diète de Ratisbonne**

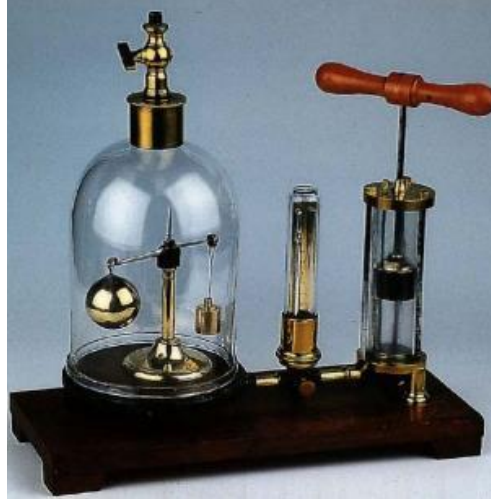


**Otto Von GUERICKE**  
(Allemagne)  
(1602 – 1686)





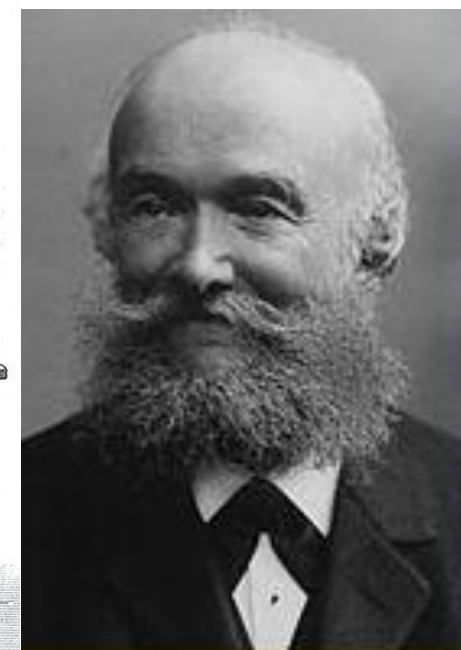
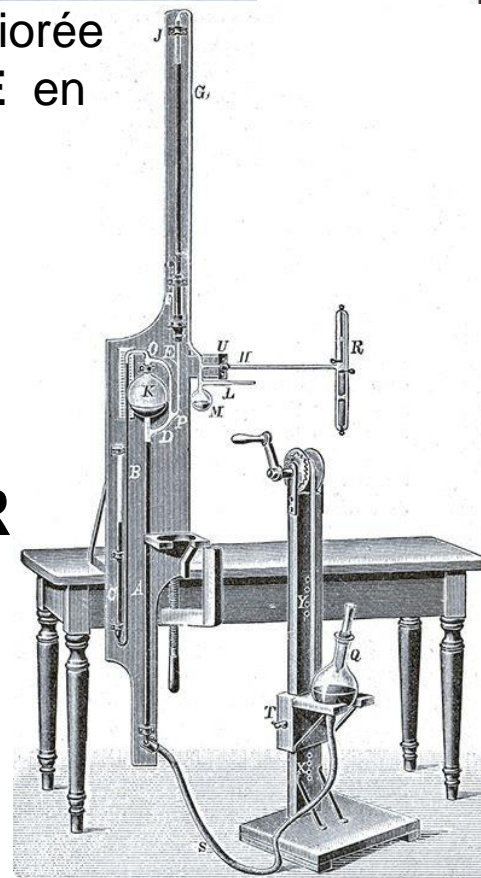
La pompe est améliorée par **Robert BOYLE** en **1659**



**Robert BOYLE**  
Irlande  
(1627-1691)

Invention de la pompe à vide à déplacement de mercure par August Joseph Ignatz **TÖPLER** en **1850**

**August Joseph Ignatz TÖPLER**  
Allemagne (1836 – 1912)



# DÉCOUVERTE du MÉTHANE - CH<sub>4</sub>

En **1776**, **Alessandro VOLTA** découvre le méthane en étudiant le « gaz inflammable des marais » de l'île Partegora, qui s'échappait de zones humides proches de sa maison. Il en prélève des capsules issues du sédiment du lac majeur et en isola la fraction inflammable dont il comprend qu'elle est issue de la putréfaction des plantes

En **1800**, il invente la pile dite Voltaïque : empilement de couple zinc-cuivre en contact direct, chaque couple étant séparé du suivant par un tissu imprégné de saumure. La lame de cuivre prend une charge négative et celle de zinc une charge positive



**Alessandro Giuseppe  
Antonio Anastasio  
VOLTA**  
*Italie*  
(1745 – 1827)

# Une partie de l'histoire du courant électrique commence réellement au 19<sup>ème</sup> siècle

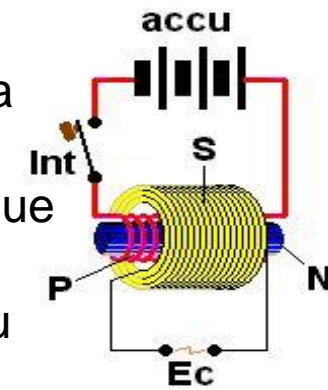
L'électricité statique est découverte au VI<sup>ème</sup> siècle avant JC par **Thaïes de MILET** et **A. VOLTA** invente la pile électrique en **1800**.

Dès **1831**, **FARADAY** avait induit un courant électrique dans un circuit secondaire.

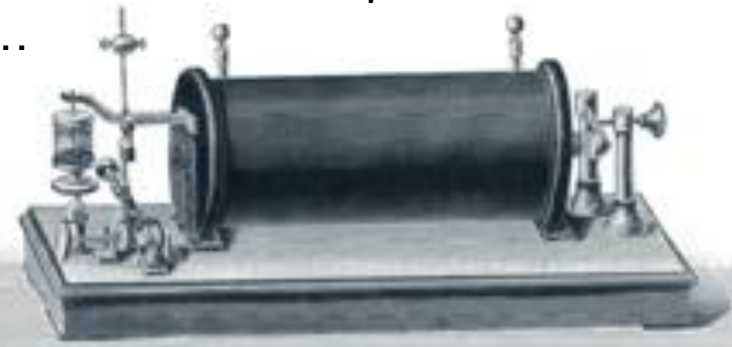
Le premier générateur de courant est inventé un peu avant **1850** en France par **Antoine MASSON**.

En **1850**, **Heinrich Daniel RUHMKORFF** invente un générateur capable de délivrer des tensions de **plusieurs milliers de volt**, à partir d'une source de courant continu à basse tension : un accumulateur de 12 V par exemple.

Cette invention permet d'étudier ensuite la propagation du courant dans des ampoules où réside un vide partiel...



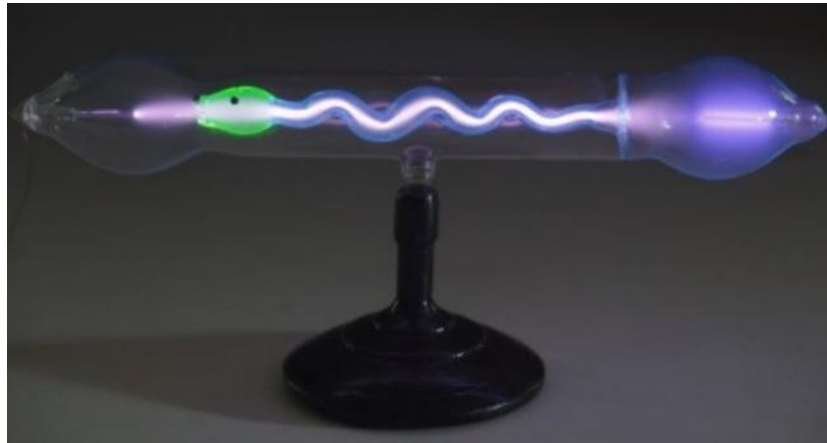
**Heinrich Daniel RUHMKORFF**  
Allemagne - (1803 – 1877)





## Heinrich GEIßLER

invente vers **1857** le tube  
dit de « GEIßLER »  
(ancêtre des tubes néon) :  
*vide peu poussé par*  
*déplacement*  
*de mercure (100 Pa)*  
*induisant des décharges*  
*luminescentes.*



**Heinrich GEIßLER**  
Allemagne  
(1815-1879)



**Julius PLÜCKER**  
Allemagne  
(1801-1868)

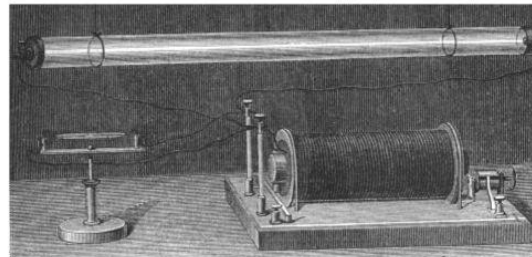
En **1858**, **Julius PLÜCKER** diminue encore le vide et a l'idée d'approcher un aimant du tube à vide pour voir ce qui arrive à la décharge lumineuse. Il remarque une déviation de cette luminescence.

Malheureusement le vide de son tube n'était pas encore suffisamment poussé, ce qu'améliora **HITTORF**, son élève, l'année d'après.

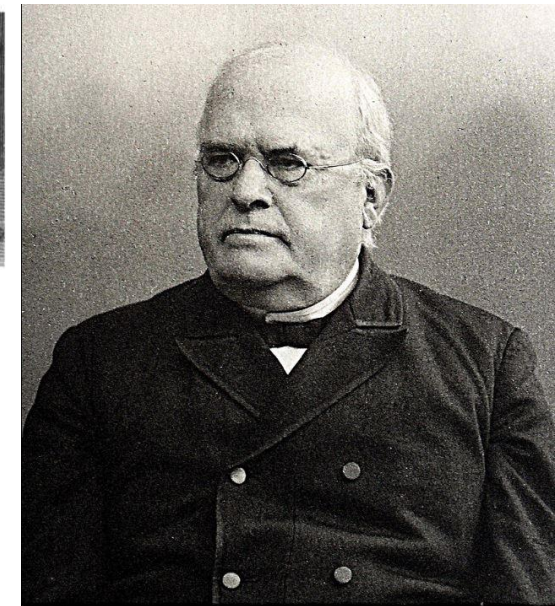
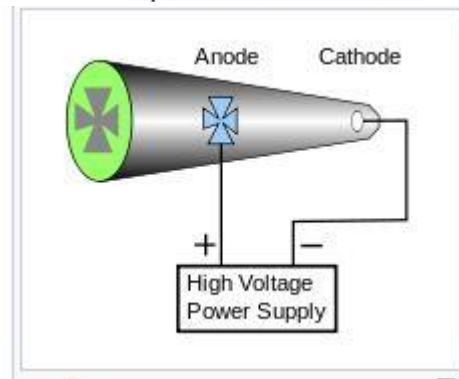


# 1859 L'ancêtre du tube à rayons X - l'ampoule de **HITTORF**

Il montra en 1859, en interposant des obstacles entre cathode et anode, que ces obstacles découpèrent une ombre nette près de l'anode. Il en conclut que des rayons (rectilignes) partaient de la cathode en direction de l'anode, et que les obstacles les arrêtaient.



Expérience d'Hitroff sur la conductibilité du vide.

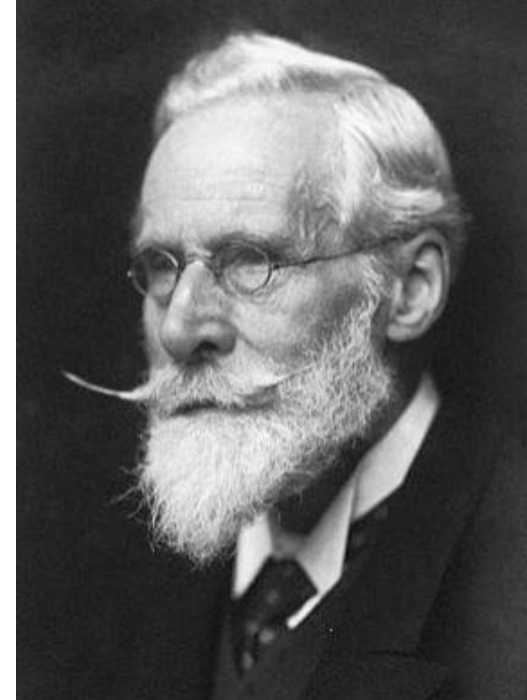


*Johann Wilhelm HITTORF*  
Allemagne (1824 – 1914)



# L'évolution : le tube de CROOKES (1878)

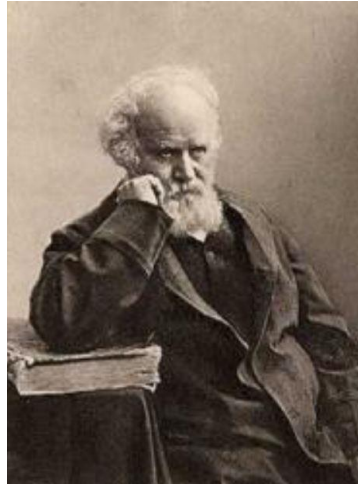
**Sir William CROOKES**  
*Grande Bretagne*  
( 1832-1919)



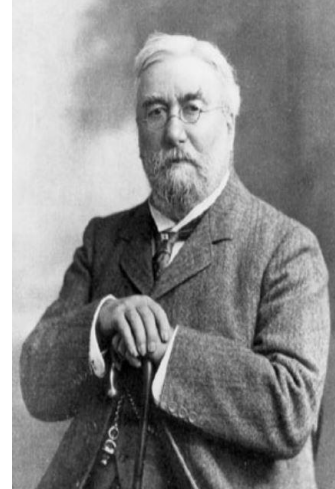
Les tubes de Crookes étaient des tubes à cathode froide, ce qui veut dire qu'ils ne comportaient pas de filament chauffant comme on en mettra plus tard dans les tubes électroniques pour générer des électrons. Dans le tube de Crookes, les électrons sont générés par l'ionisation du gaz résiduel excité par une tension continue de quelques kilovolts à 100 kV, appliquée entre les deux électrodes. Cette tension est fournie par une **bobine de Ruhmkorff**, le niveau de vide du tube doit se situer entre  $10^{-6}$  à  $5 \times 10^{-8}$  atm. Il découvrit que lorsqu'il évacuait d'avantage d'air de ses tubes, un espace sombre se formait à proximité de la cathode dans le gaz scintillant. Lorsque la pression diminuait, l'espace sombre (appelé *espace sombre de Crookes*), grandissait le long du tube, jusqu'à ce que l'intérieur du tube devienne entièrement sombre. Cependant, l'enveloppe de verre du tube commençait à scintiller du côté de l'extrémité anode.

# 1868 : découverte de l'hélium

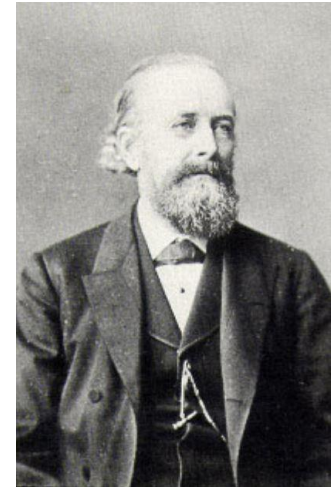
L'astronome **Jules JANSSEN** observe une raie inconnue dans le spectre solaire. Peu de temps après, cette raie sera analysée et nommée **hélium**, en référence au symbole grec du soleil (Hélios), par deux astronomes: **LOCKYER** et **FRANKLAND**



**Jules JANSSEN**  
(1824 – 1907)



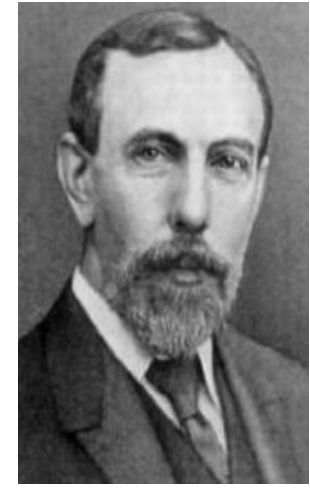
**Joseph N. LOCKYER**  
(1836 – 1920)



**Edward FRANKLAND**  
(1825– 1899)



**John William Strutt RAYLEIGH**  
(1842 – 1919)



**William RAMSAY**  
(1852 – 1916)

Sa présence sur Terre ne fut remarquée qu'en **1895**, par Lord **J. RAYLEIGH** et sir **W. RAMSAY**

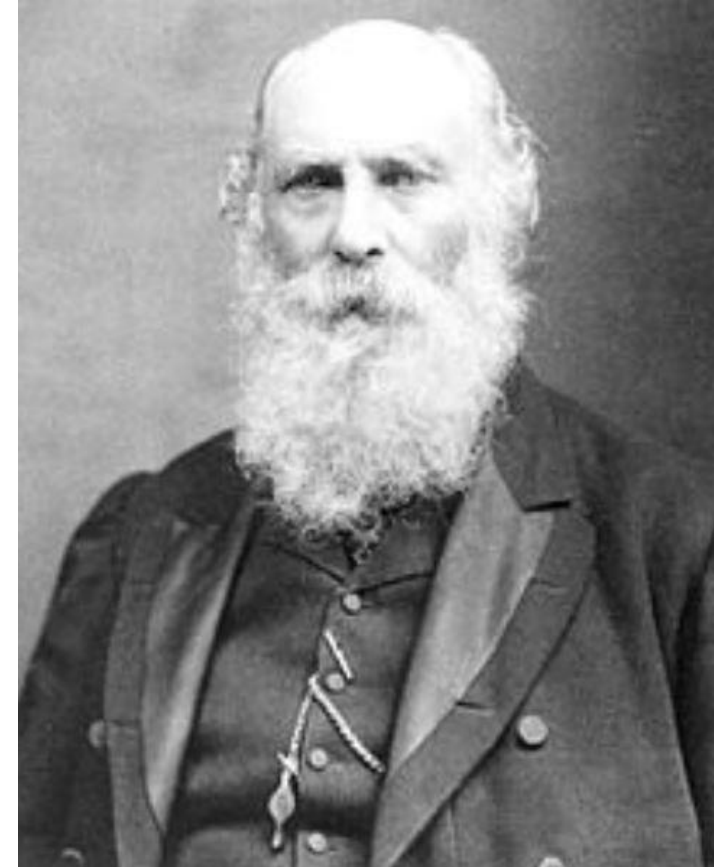


# 1874 - George STONEY : précurseur de l'électron

Le travail scientifique le plus important de **STONEY** fut la conception et le calcul de la grandeur de l'« *atome d'électricité* » ou de la « *particule d'électricité* », pour laquelle il inventa le terme **électron**

En **1874**, **G. STONEY** avait déjà calculé la grandeur de son électron à partir de données issues de l'électrolyse de l'eau et de la théorie cinétique des gaz. La valeur obtenue plus tard devint connue sous le nom de Coulomb.

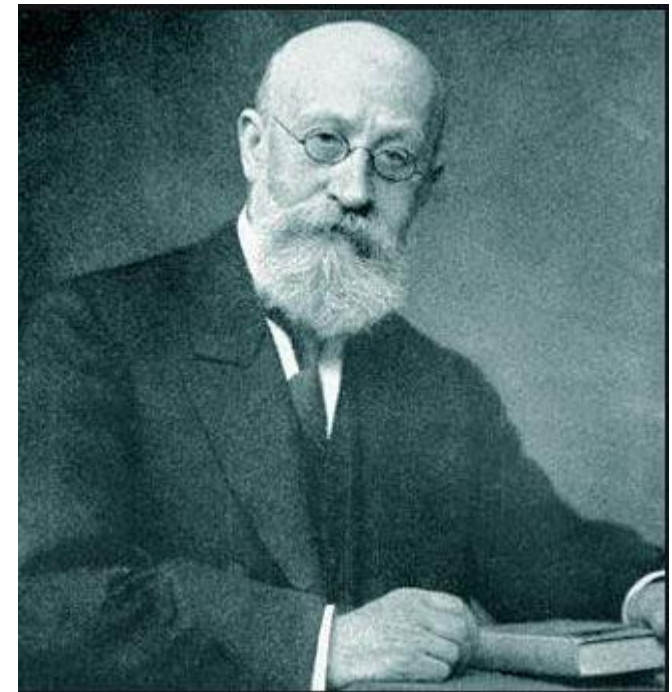
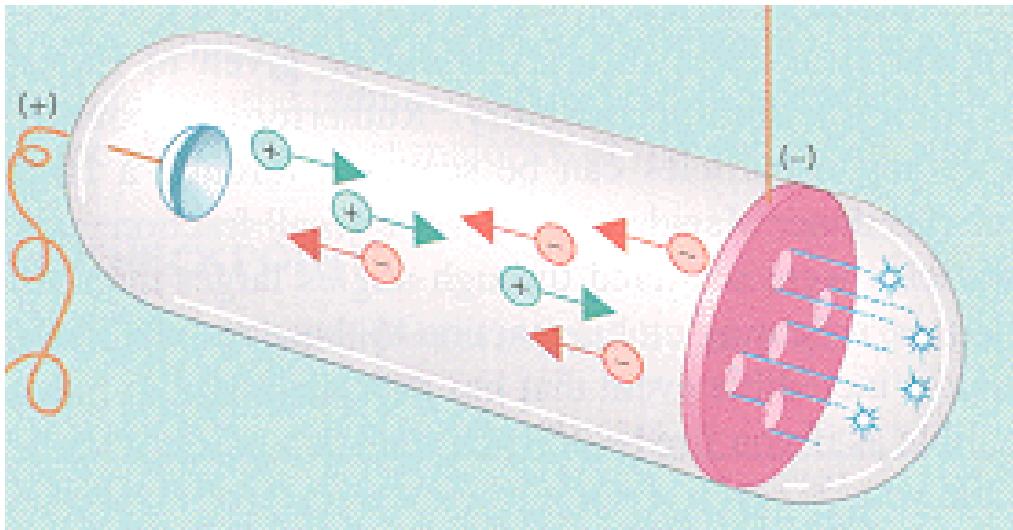
**G. STONEY** proposa que l'atome d'électricité devienne une des trois unités fondamentales sur lesquelles un système d'unités complet pourrait être établi. Les deux autres proposées étaient la constante gravitationnelle et la vitesse de la lumière.



**George STONEY**  
*Irlande*  
(1826-1911)

# Invention des « rayons cathodiques »

- En **1876**, Eugen **GOLDSTEIN**, travaillant sur la lampe de HITTORF, prouva que quelque chose se propageait en ligne droite et provenait de la cathode, et l'appela **rayon cathodique** ou **rayons canaux** (*Kathodenstrahlen*)



**Eugen Goldstein**  
Allemagne  
( 1850-1930)

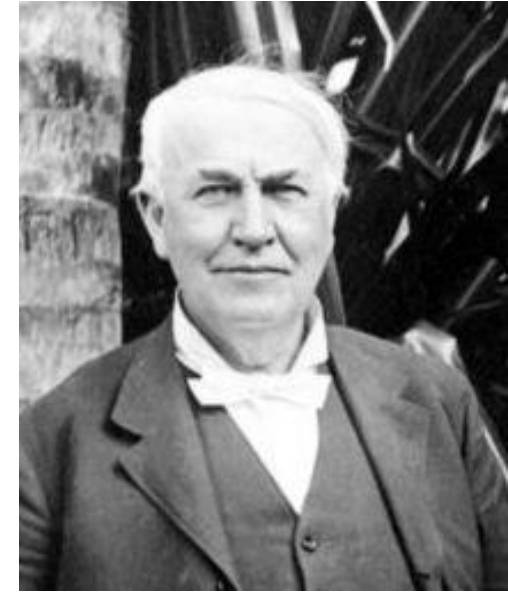
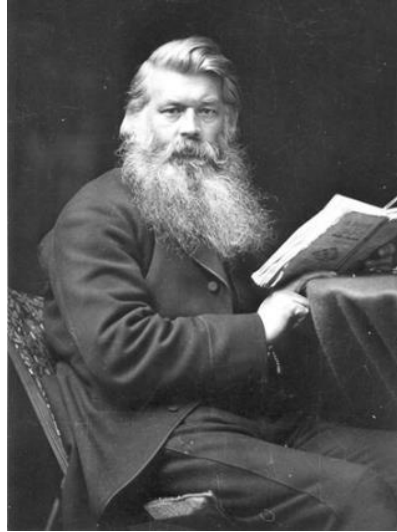
# Pour le tube à rayons X, un précurseur est l'ampoule à incandescence

- **1809** : **Humphry DAVY** crée une lampe à arc utilisant des bâtonnets de charbon et une batterie de 2000 cellules.
- **1835** : **James Bowman LINDSAY** une lampe électrique constante
- **1840** : **Warren de la Rue** enferme une bobine de platine dans un tube à vide et y fait passer du courant ce qui fait de la lumière.
- **1841** : **Frederick de MOLEYNS** brevète la première ampoule à incandescence (charbon de bois entre 2 fils de platine)
- **1845** : **John W. STARR** brevète une ampoule à incandescence impliquant un filament de carbone
- **1874** : **An LODYGIN** brevète une ampoule à incandescence
- **1874** : **Henry WOODWARD & Matthew EVANS** construisent des lampes avec des filament de carbone mais vendent leur brevet à **T. EDISON** en 1879



**1878 : Joseph SWAN** (GB) brevète en Angleterre l'ampoule à incandescence qu'il avait découvert dès 1860 mais qu'il a améliorée

**Joseph SWAN**  
Grande Bretagne  
(1828 – 1914)



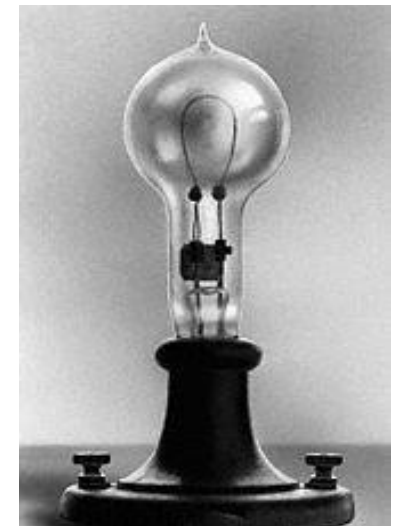
**Thomas EDISON**  
Etats-Unis  
(1847-1931)

**1879**, **Thomas EDISON** (USA) développe de son côté aux USA un ampoule quasi similaire. ils s'associeront tous les deux et produiront tous les deux des ampoules mais avec un distinguo :

- **SWAN** fera des ampoules avec un culot à baïonnettes
- **EDISON** fera des ampoules avec un culot à vis E 27

Ils fondèrent ensemble la compagnie **Ediswan** en 1883 à Londres. EDISON crée la **Général Électrique** aux USA en 1892.

**EDISSON** n'est donc pas l'inventeur mais celui qui a réussi à produire un objet exploitable et à le commercialiser largement



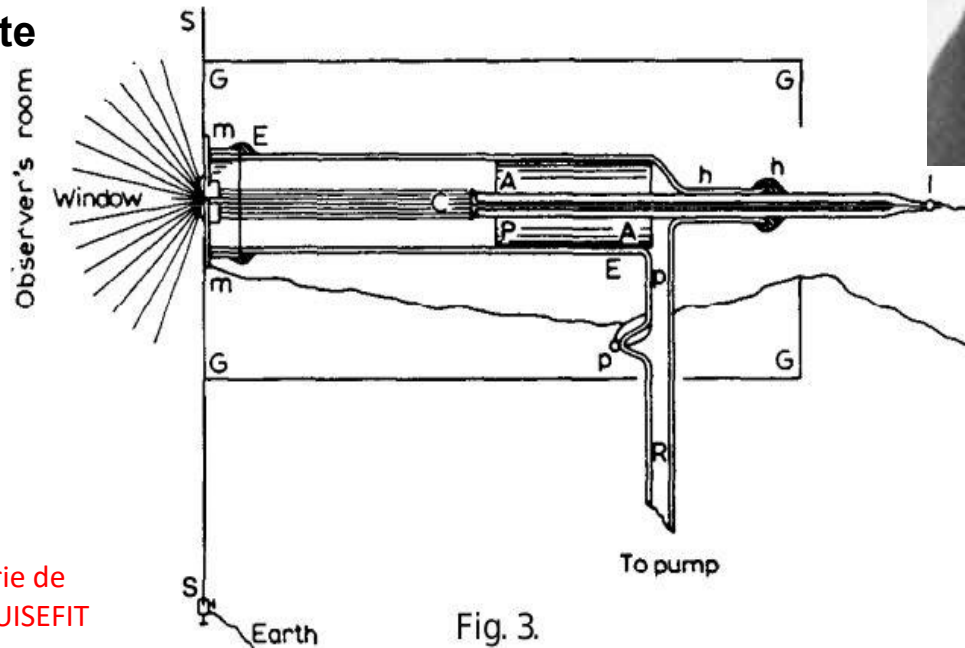
# 1892 - Invention du tube à rayons X et de sa fenêtre

**Philipp Eduard von LENARD** est un expérimentaliste connu pour ses contributions à l'étude des rayons cathodiques. Avant son travail, les rayons cathodiques sont produits dans des tubes de verre primitifs, sous vide partiel et munis d'électrodes métalliques, auxquelles on applique une forte tension. Les rayons ne peuvent sortir de ces tubes, et sont donc difficiles à étudier. En **1892**, il réussit à **ajouter au tubes des plaques de métal (aluminium) qui laissent ressortir les rayons**, ce qui lui permet de les étudier. C'est l'invention originale de la **fenêtre du tube X actuel** encore appelée « **fenêtre de LENARD** ». Il contesta

d'ailleurs la découverte de RÖNTGEN en se positionnant comme précurseur.



**Philipp LENARD**  
Allemagne  
(1862-1947)  
**Prix NOBEL 1905**



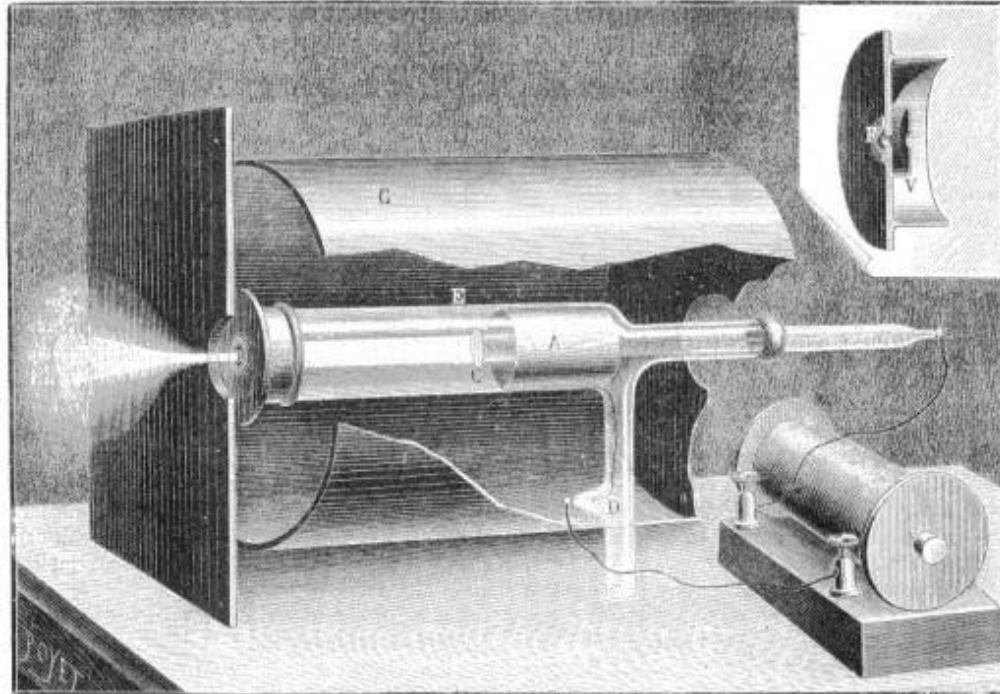
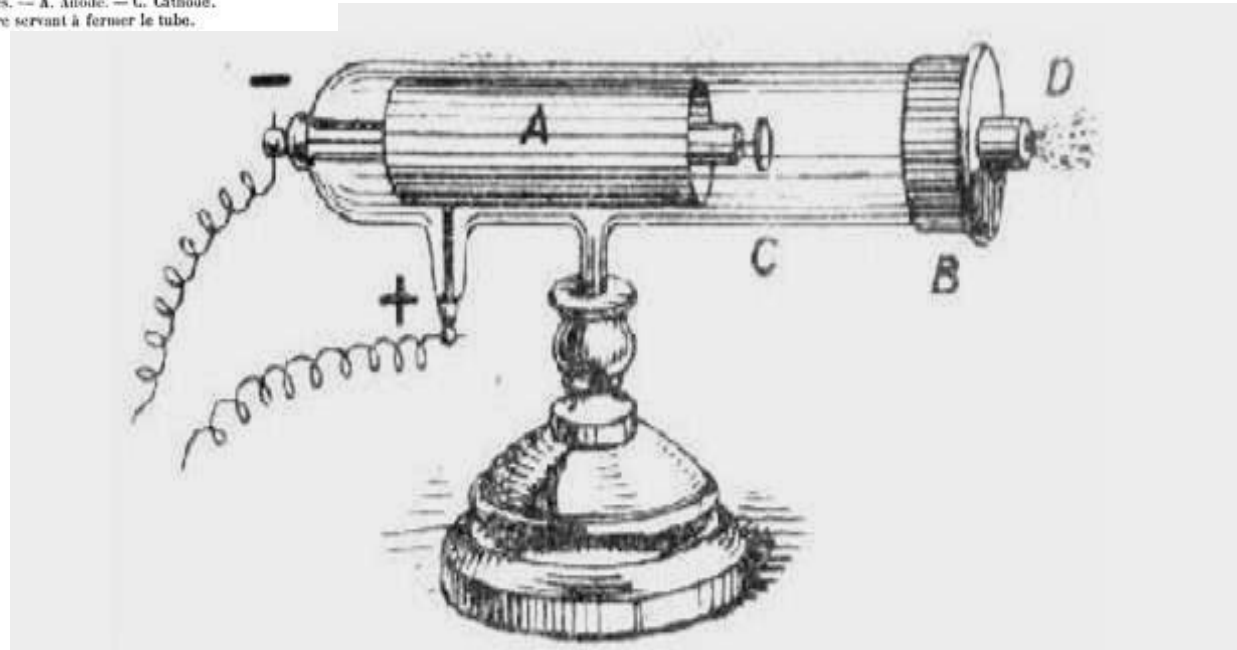


Fig. 1. — Appareil de M. Lenard pour la production des rayons cathodiques. — A. Anode. — C. Cathode.  
D. Tube menant à la pompe. — G. Écran métallique. — Détail : Armature servant à fermer le tube.

Quelques illustrations  
d'époque du tube à  
fenêtre de LÉNARD





# 1895 - Découverte de l'Argon

La présence dans l'air de l'argon fut suspectée par Henry CAVENDISH dès 1785 mais sa découverte par **Lord RAYLEIGH** et **Sir William RAMSAY** attendit 1894. Ces deux scientifiques firent à la Royal SOCIETY la communication officielle de leur découverte le **31 janvier 1895**



**John William Strutt RAYLEIGH**  
*Grande Bretagne*  
(1842 – 1919)

**PRIX NOBEL de Physique 1904**



**William RAMSAY**  
*Grande Bretagne*  
(1852 – 1916)

**PRIX NOBEL de Chimie 1904**

# DÉCOUVERTE DES RAYONS X



Découverte le **8 novembre 1895** par **Wilhelm Conrad RÖNTGEN** à WÜRTSBURG (Allemagne)

Publication le 22 décembre 1895 dans un article à l'académie des sciences avec comme illustration la « radiographie » de la main de sa femme Anna Bertha Ludwig RÖNTGEN



Photographie de la main de Anna Bertha Ludwig Roentgen prise le 22 décembre 1895

## W. C. Röntgen: Ueber eine neue Art von Strahlen.

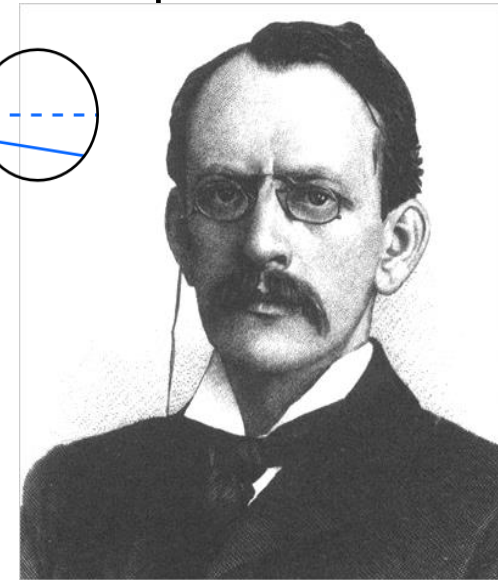
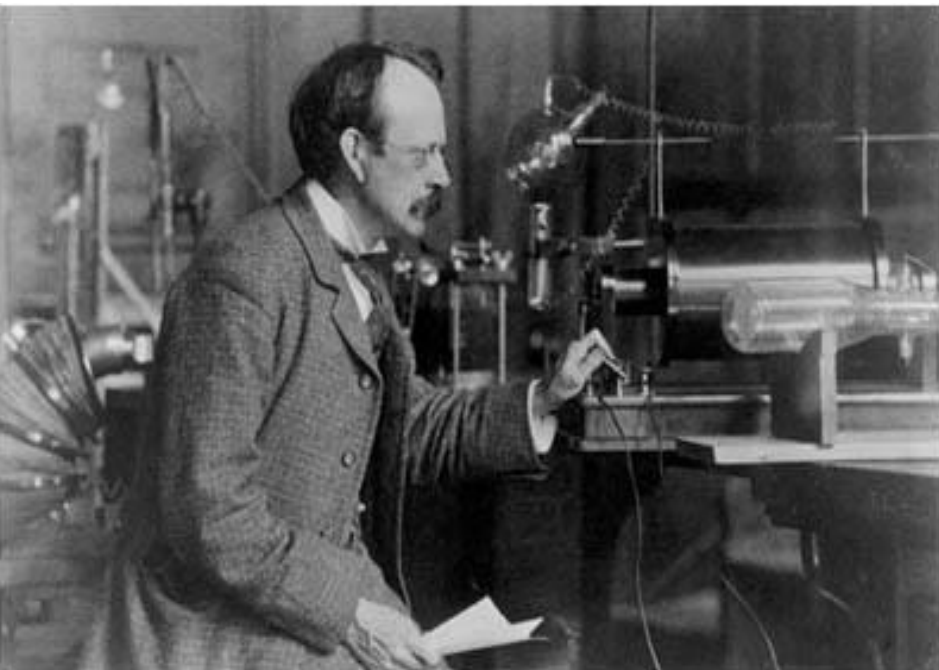
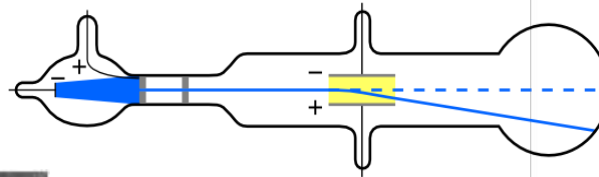
(Vorläufige Mittheilung.)

1. Lässt man durch eine *Hittorf'sche* Vacuumröhre, oder einen genügend evacuirten **Lenard'schen, Crookes'schen** oder ähnlichen Apparat die Entladungen eines grösseren *Ruhmkorff's* gehen und bedeckt die Röhre mit einem ziemlich eng anliegenden Mantel aus dünnem, schwarzem Carton, so sieht man in dem vollständig verdunkelten Zimmer einen in die Nähe des Apparates gebrachten, mit Bariumplatincyannür angestrichenen Papierschirm bei jeder Entladung hell aufleuchten, fluoresciren, gleichgültig ob die angestrichene oder die andere Seite des Schirmes dem Entladungsapparat zugewendet ist. Die Fluorescenz ist noch in 2 m Entfernung vom Apparat bemerkbar.

**Wilhelm Conrad RÖNTGEN**  
Allemagne  
(1845-1923)

# « Les rayons cathodiques sont en fait des électrons »

En **1897**, **John Joseph THOMSON** prouve expérimentalement l'existence des électrons, qui avait été prédite par **Georges Johnstone STONEY** en 1874. Cette découverte est le résultat d'une série d'expériences sur les « rayons cathodiques ». Il montre ainsi que ce que l'on prenait pour des rayons cathodiques était en fait constitué d'un faisceau d'électrons. On a d'une pierre deux coups : découverte de l'électron et nature du rayonnement qui illumine le tube de Crookes

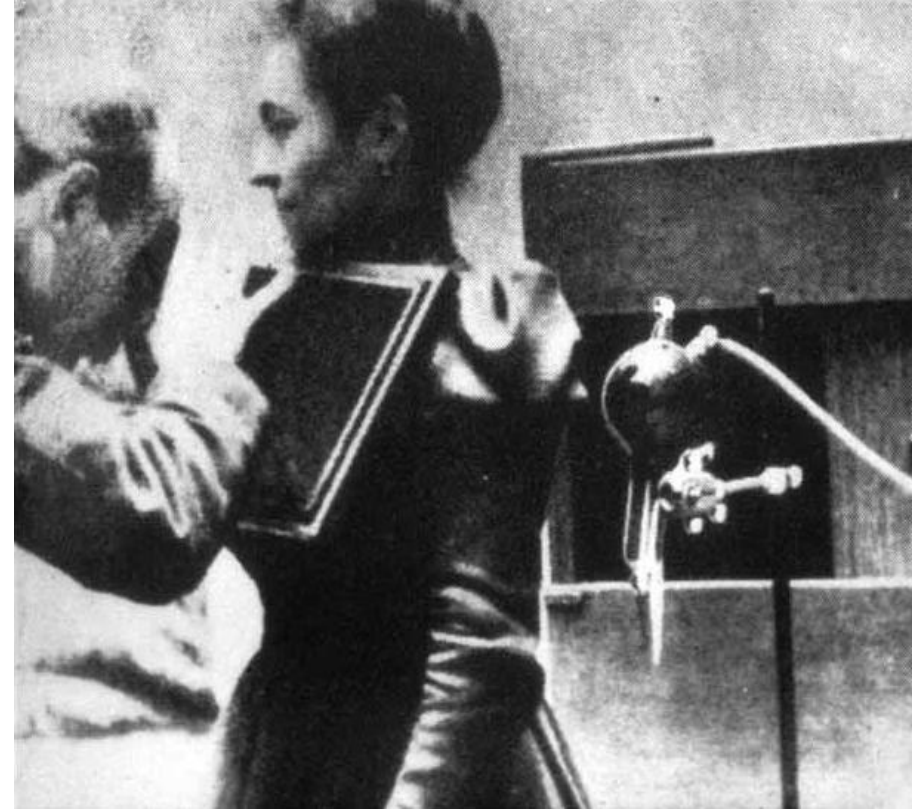
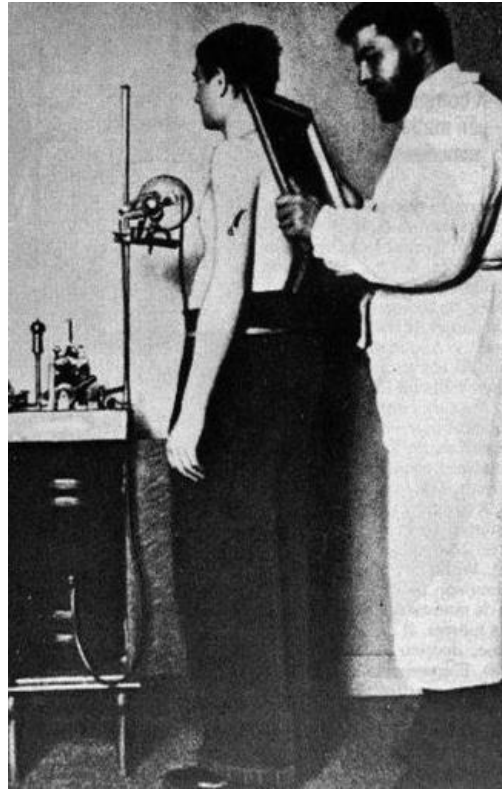


**John Joseph  
THOMSON**  
Grande Bretagne  
(1856 – 1940)

**Prix NOBEL – 1906** pour ses recherche sur la conduction électrique par les gaz  
**(entre autre : inventeur des isotopes et de la spectrométrie de masse en 1912)**

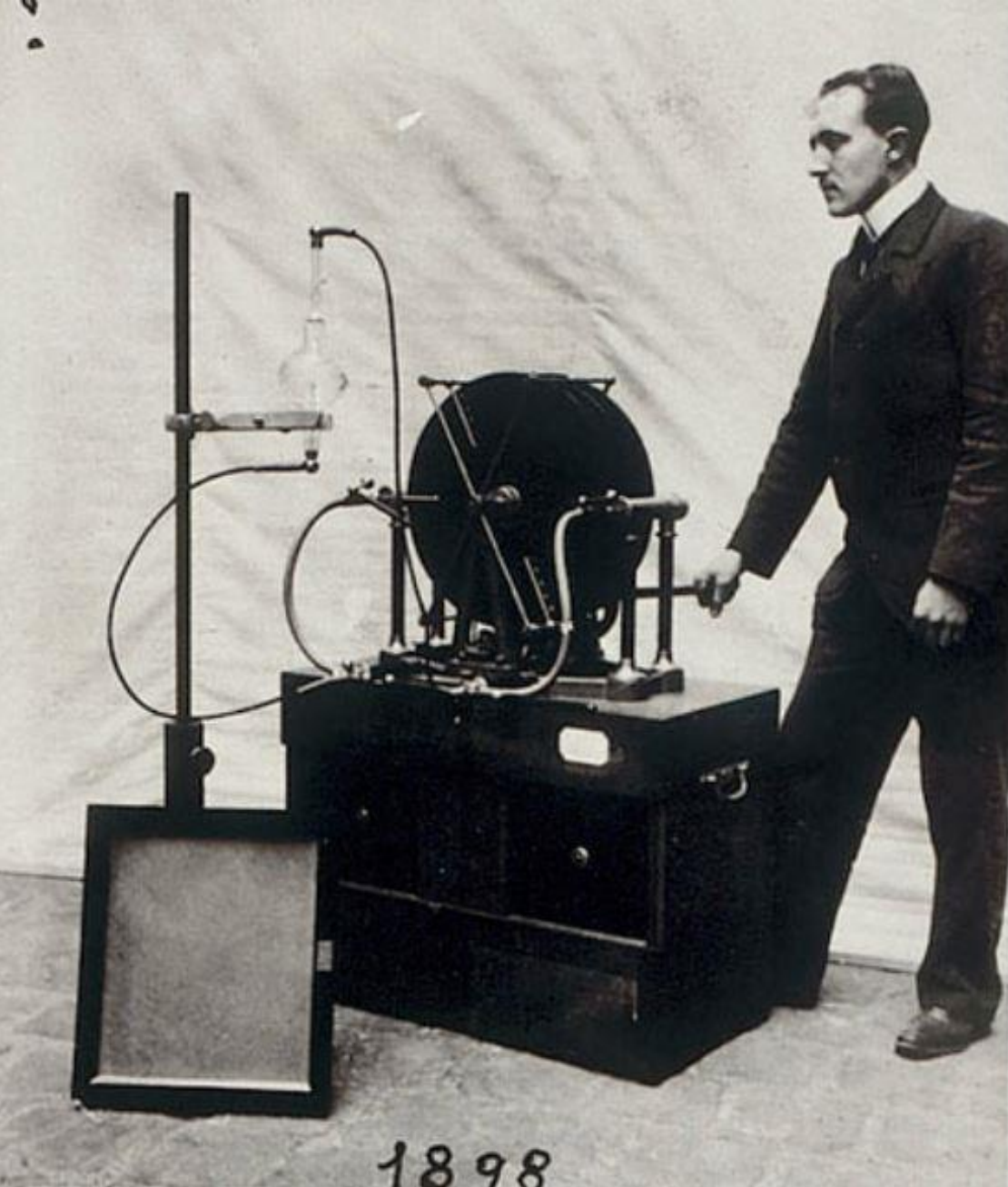


# 1896 - La première application de la découverte des rayons X : la radiographie médicale



**Antoine  
BECLERE**  
France  
(1856 – 1939)

Développement dès **1897** par **Antoine BÉCLÈRE** du premier appareil de radiographie médicale : on y voit le tube à l'air libre et l'écran au platino-cyanure de baryum sur le dos du patient que A. BÉCLÈRE est en train d'examiner. Il met en place le dépistage de la tuberculose en 1897 à l'hôpital TENON.



Sur ce cliché, on retrouve l'ampoule a rayons X, l'écran au platino-cyanure de baryum et le générateur électrostatique inventé par **August Töpler** (l'inventeur de la pompe a vide à déplacement de mercure en 1850)



# 1897 - La découverte de la Fluorescence X par **George SAGNAC** - Paris

C'est en France, en décembre 1896 au Laboratoire de M. Bouty à la Sorbonne, que G. Sagnac découvrit le rayonnement secondaire pressenti par Le Roux<sup>1</sup>. Sa publication au CRAS (Compte-Rendus à l'Académie des Sciences) du **26 juillet 1897** [16] décrit avec une grande clarté l'émission X secondaire des métaux, hormis l'aluminium pour lequel il y a confusion avec la diffusion du rayonnement primaire. Le principe de la Fluorescence X y est clairement explicité dès le paragraphe 1 :

*"Le pinceau de rayons X défini par deux fentes tombe obliquement sur une lame métallique. A quelques millimètres au-dessus de la région du métal frappée par les rayons est disposée une plaque photographique dont la couche sensible est nue et tournée vers le métal. Ce dispositif permet de reconnaître que l'or, l'argent, le zinc, le cuivre, le plomb, l'étain impressionnent à distance la plaque photographique, quand ils sont frappés par les rayons X. L'aluminium se montre inactif."*

M. QUINTIN, J. de physique, colloque 4, vol 6, juillet 1996, p599-609



**George SAGNAC**  
France  
(1869 – 1928)



# 1913 - Identifications des raies K et L

- En **1913**, **Charles Glover BARKLA** observe que le **rayonnement X**, dit secondaire, **augmente avec la densité de la substance**.
- Barkla démontre également que les éléments lourds produisent deux types de rayonnement caractéristique secondaire. Il **nomme le plus pénétrant des deux rayonnements K et le moins pénétrant, ou "modéré", rayonnement L**.
- Le rayonnement caractéristique joue un rôle essentiel dans les recherches ultérieures relatives à la structure interne des atomes, notamment dans les travaux du physicien anglais



***Charles Glover BARKLA***  
*Grande Bretagne*  
*(1877 – 1944)*  
**Prix NOBEL - 1917**

# Histoire du filament

Pour **SWAN**, le filament de l'ampoule est réalisé à partir d'un fil de coton trempé dans de l'acide sulfurique puis carbonisé - 1878

Pour **EDISON** : le filament est en bambou carbonisé et dure environ une quarantaine d'heures – 1878 / 79

En 1902, l'ingénieur **Werner von BOLTON** réussit à fabriquer un **filament en tantale**. Il réalise une lampe dont le rendement lumineux est 5 fois plus élevé que la lampe à filament de carbone.



**Werner Von BOLTON**  
Allemagne  
(1868-1912)

En 1904, l'autrichien **Alexander JUSTT** et son assistant **Franz HANAMAN** réussissent à agglomérer la poudre de **tungstène** pour réaliser un filament qui peut être porté à très haute température sans être détruit rapidement.

En **1908**, **William D. COOLIDGE** met au point un procédé de filage du tungstène à haute température. Il obtient ainsi un filament plus résistant que le filament fritté qui restait très friable.

**William David COOLIDGE** était un physicien américain. Dans les premiers temps son travail est chercheur pour la compagnie Général Electric. Il réalisa dès **1908** les expériences cruciales qui conduisirent à **l'emploi du tungstène comme filament dans les ampoules électrique (1911)**.

**En 1913**, il inventa le **tube de COOLIDGE**, une cathode améliorée pour les machines à RX qui permettait une meilleure visualisation des structures anatomiques profondes et des tumeurs. Le tube de Coolidge, qui utilisait également un filament de tungstène, fut un progrès majeur pour la spécialité médicale alors naissante, la radiologie, et sa conception de base est toujours utilisée. Il devient vice-président de la General Electric



**William David COOLIDGE**  
États-Unis  
(1873- 1975)

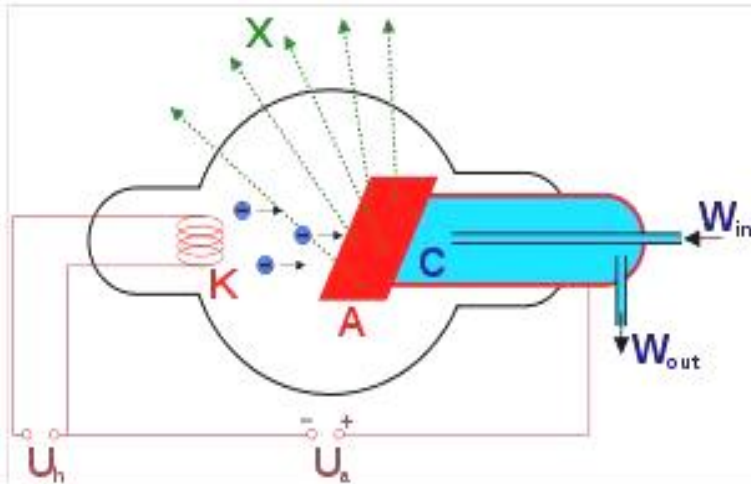


Schéma de principe d'un tube de Coolidge à fenêtre latérale

- K : filament
- A : anode
- $W_{in}$  et  $W_{out}$  : entrée et sortie de l'eau de refroidissement





# 1912 - Diffraction des rayons X par un cristal

- **Max Von LAUÉ** découvre en juin 1912 la diffraction des rayons X par les cristaux (par exemple du sel) avec **Paul KNIPPING** et **Walter FRIEDRICH**.
- Ses travaux sont à l'origine de la technique de diffraction des rayons X ainsi que de celle des spectromètres dispersifs en longueur d'onde



**Max Von LAUÉ**

*Allemagne*

(1879-1960)

**Prix Nobel 1914**

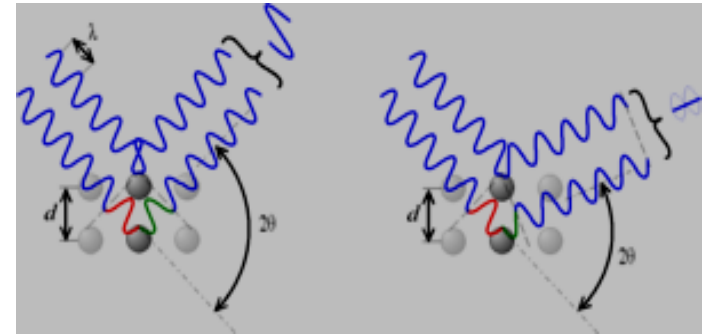
La loi de BRAGG : **1912** - loi empirique qui interprète le processus de la diffraction des radiations X sur un cristal par le phénomène de diffraction



**William Henri BRAGG**  
Grande Bretagne  
(1862-1942)



**William Laurence BRAGG**  
Grande Bretagne  
(1890 – 1971)



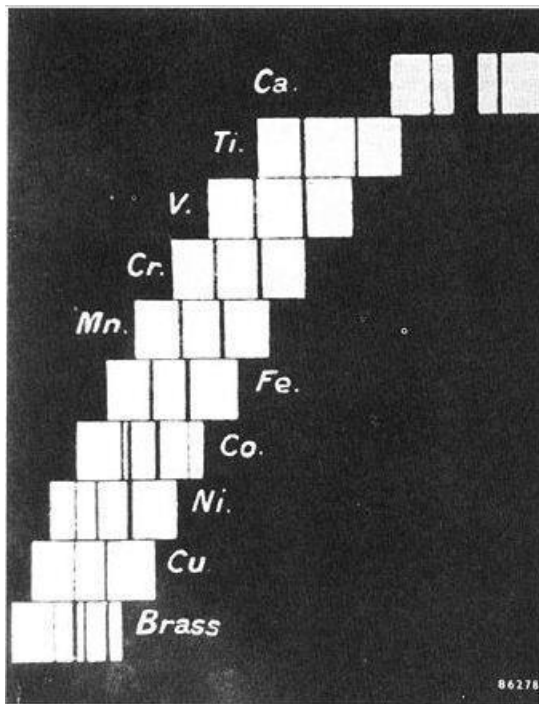
$$2 d \sin \Theta = n \lambda$$

**Co-Prix NOBEL – 1915** -Grande Bretagne – « *Pour leurs contributions à l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X* »

# Henry Gwyn Jeffreys MOSELEY

L'ordre des éléments dans le tableau périodique a été solidement établi grâce à ses découvertes dans le laboratoire de RUTHERFORD en **1913**.

Moseley a démontré que les rayons X émis par différents atomes obéissent une relation, la loi de **MOSELEY**, entre la longueur d'onde du rayon X et le numéro atomique ou charge nucléaire. Le numéro atomique de chaque élément est devenu alors une valeur mesurable.



Enregistrement photographique des raies d'émission caractéristiques du calcium au zinc (Z allant de 20 à 30, sauf le scandium 21), par Moseley (1914) ; on voit la forme générale d'une parabole

$$\lambda = \frac{1}{k [Z - \sigma]^2}$$

Découverte du scandium,  
de l'hafnium et du rhénium

$$Z \uparrow \Rightarrow \lambda \downarrow \text{ ou } E \uparrow$$



*Henry Gwyn Jeffreys  
MOSELEY*

*Grande Bretagne  
(1887 – 1915).*



# Maurice De BROGLIE fait le 1<sup>er</sup> spectre de fluorescence en 1914

Le 17 novembre 1913, Maurice de Broglie [20] fut le premier à enregistrer sur une plaque photographique un spectre en utilisant un tube à anticathode de platine, diffracté par un cristal de sel gemme. Moseley proposait peu de temps après la loi qui porte aujourd'hui son nom, les longueurs d'onde ayant été déterminées en dispersant les rayonnements correspondant avec un cristal immobile. C'est cependant le 25 mai 1914, que Maurice de Broglie réalisa le premier spectre de Fluorescence X [21,22] par dispersion de longueurs d'onde. Extrait de sa note au CRAS on peut lire : "on sait depuis les beaux travaux de Sagnac, que les corps illuminés par les rayons de Röntgen émettent une radiation secondaire qui pour les éléments de poids atomique supérieur à 30 se compose surtout des spectres caractéristiques de l'élément employé. Je suis parvenu à utiliser ces radiations secondaires pour obtenir les spectres des rayonnement ainsi émis..."

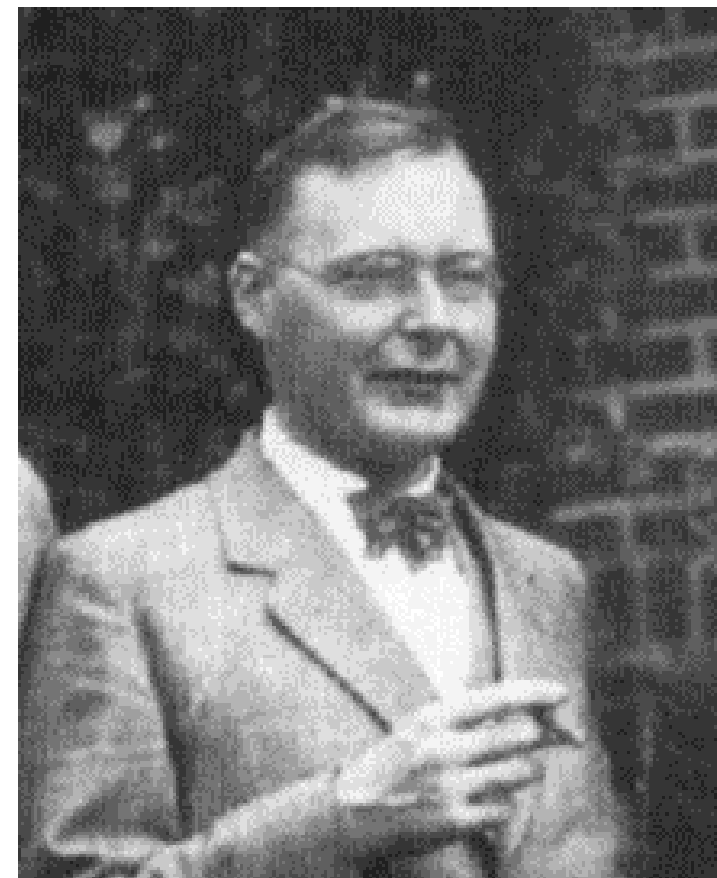
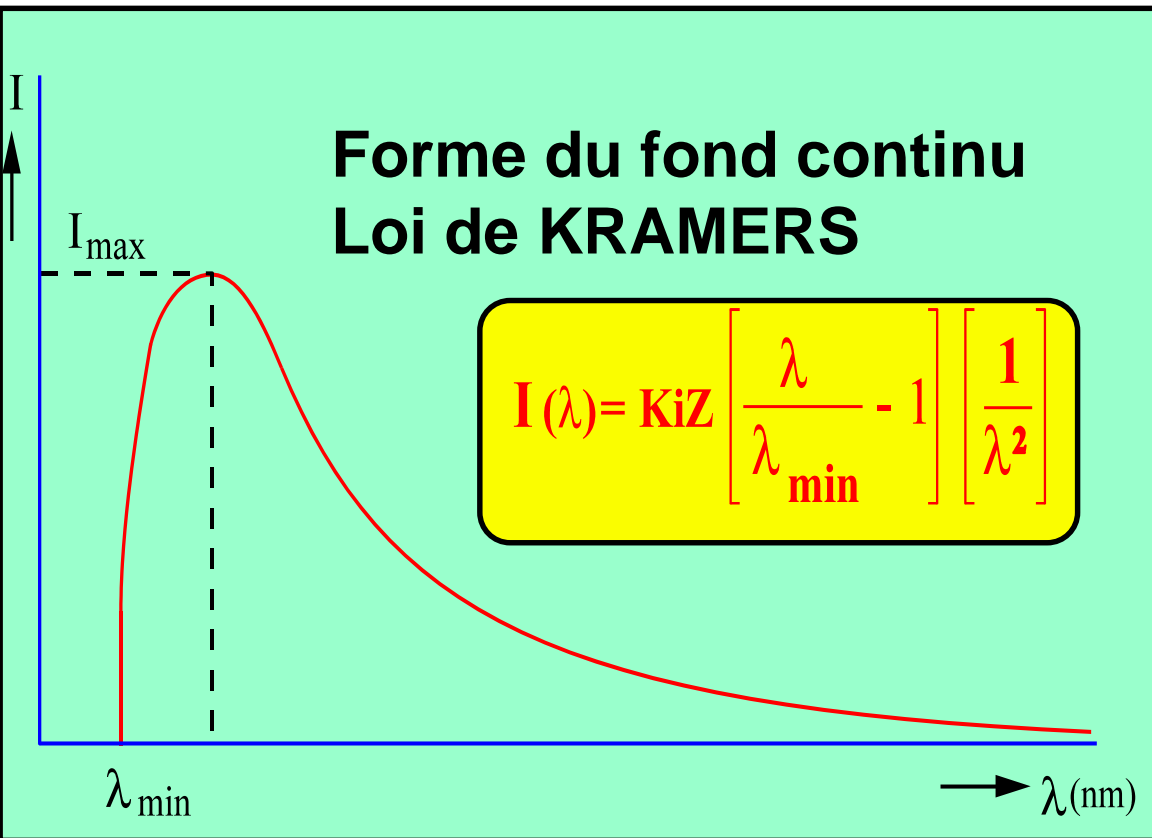


**Maurice De Broglie**

France  
(1875-1960)

M. QUINTIN, J. de physique, colloque 4, vol 6, juillet 1996, p599-609

# Distribution spectrale des tubes : la loi de KRAMERS - 1923



**Hendrik Anthony KRAMERS**

*Pays-Bas*  
(1894 – 1952)

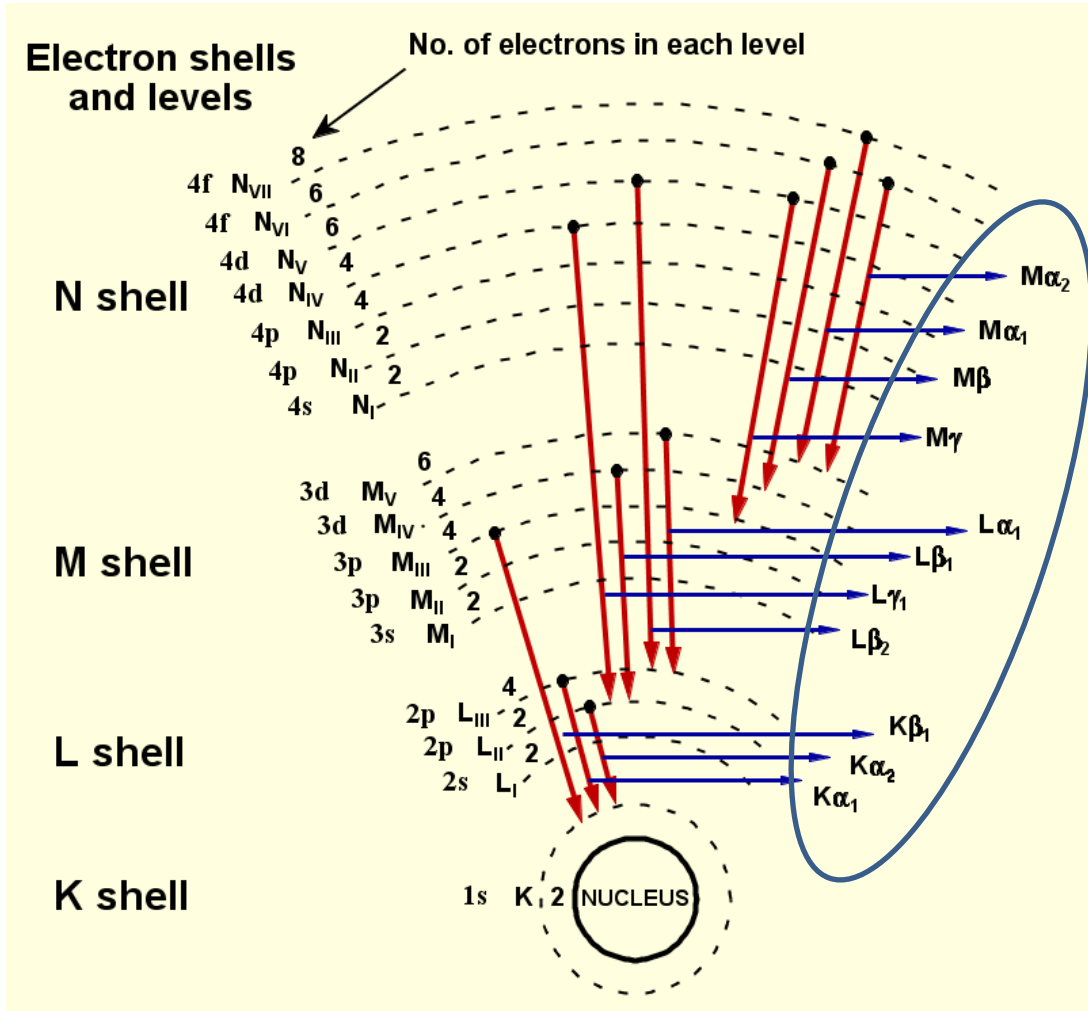
$$\lambda_{\min} = 12,3981 / kV - i = \text{courant} - Z \text{ de l'anode}$$

Au passage : loi de Duane-Hunt de 1915  $\lambda_{\min} = h.c / kV = 12,3981 / kV$

Loi décrivant la distribution énergétique du spectre de freinage des électrons dans la matière donnant naissance au fond continu

# Karl Manne Georg SIEGBAHN

A la suite des travaux de BARKLA, il développe dans **les années 20** sa classification et appellations des transitions internes électroniques qui portent son nom.



**Karl M. G. SIEGBAHN**

*Suède*

(1886 – 1978)

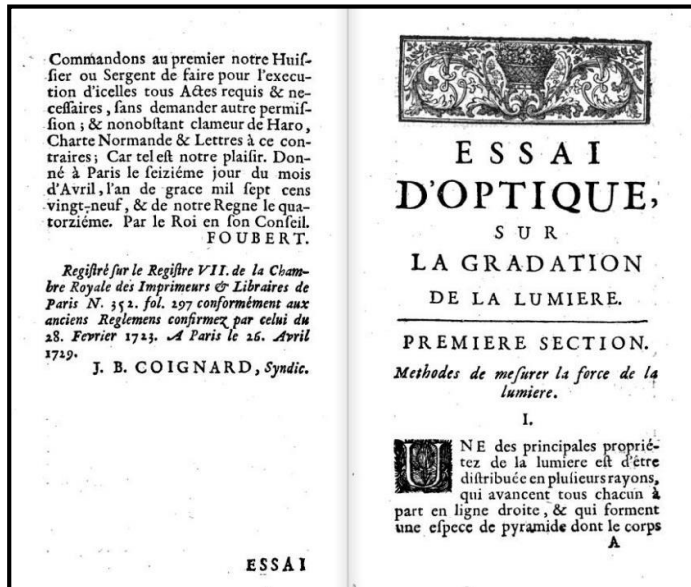
**Prix NOBEL - 1924**



# L'histoire de l'études des interactions « Rayonnement-Matière » commence au 18<sup>ème</sup> siècle

« *Les corps semi-transparents modifient la lumière qui les traverse* »

La loi est initialement décrite par Pierre BOUGUER en 1729 (*Essai d'optique sur la gradation de la lumière*), dont l'objet est de définir la quantité de lumière perdue par le passage à travers une étendue donnée de l'atmosphère terrestre énonçant pour la première fois ce qui est appelé souvent la Loi de Beer-Lambert.



LIVRE I. SECTION I. 21  
fois plus éloigné d'une muraille que de l'autre, on rece-  
vra cent fois moins de lumiere de chaque point de la  
surface plus éloignée: mais le même espace de la rétine  
répondra à un nombre 100 fois plus grand de ces mêmes  
points, & par conséquent l'action de la lumiere sera tou-  
jours la même dans le fond de nos yeux sur un espace  
égal. Ainsi il suffira dans notre expérience de mesurer  
avec soin les deux distances  $PD$  &  $PE$ , qui contribuent  
seules à la vivacité de la lumiere des deux tablettes,  
& il ne fera nullement nécessaire à l'observateur  
d'avoir égard aux éloignements.

*Déterminer combien la Lumiere s'affoiblit en  
traversant un corps diaphane.*

ON PEUT à peu-près de la même maniere décou-  
vrir l'affoiblissement que souffre la lumiere en traver-  
sant un corps diaphane. Dans la figure 5. nous avons  
marqué en  $B$  le corps transparent, qui a la forme d'un  
parallépipede rectangle, & nous avons mis au-dessus  
la bougie  $P$ , qui éclaire en même temps à peu-près  
perpendiculairement les deux tablettes  $D$  &  $E$ . La  
premiere de ces tablettes, on la regarde au travers du  
corps transparent, & l'autre, on la voit d'une maniere  
directe, mais du même coup d'œil. Cette dernière pa-  
roîtroit plus fortement éclairée que l'autre, si on ne la  
portoit à une plus grande distance de la bougie. On  
réussit par quelque léger tâtonnement à faire en sorte



**Pierre BOUGUER**  
France  
(1698 – 1758)  
Ing. de la Marine du  
roi

# La loi de BEER-LAMBERT est en fait la loi de BOUGUER



**Jean Henri LAMBERT**  
France  
(1728-1777)

- La loi est initialement décrite par Pierre **BOUGUER** en **1729**, dont l'objet est de définir la quantité de lumière perdue par le passage à travers une étendue donnée de l'atmosphère terrestre énonçant pour la première fois ce qui est appelé souvent la Loi de Beer-Lambert.

- Elle est citée par **LAMBERT** en **1760** qui publie "*Photometria*" (étude quantitative du rayonnement lumineux et élaboration des premières lois).

- Elle fut reprise par **August BEER** en **1854** pour y inclure la concentration dans le terme d'absorption  $A = \epsilon \cdot I \cdot C$

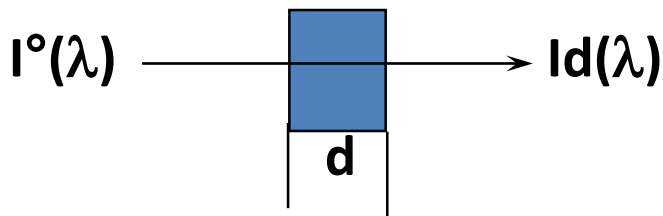
On parle donc parfois de la loi de BOUGUER mais l'habitude, à tort, cite la loi de BEER-LAMBERT. C'est une relation empirique reliant l'absorption de la lumière aux propriétés des milieux dans lesquels elle passe.

**August Beer**, (1825 – 1863), était un mathématicien, chimiste et physicien allemand.

En 1854, il publia son livre « *Einleitung in die höhere Optik* ».



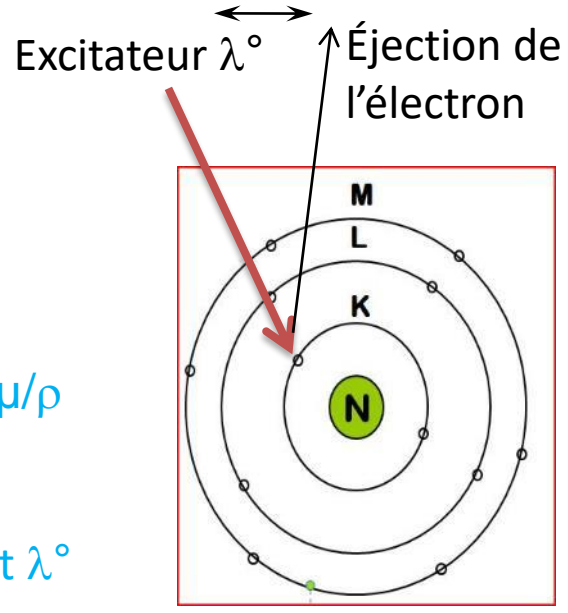
**August Beer**  
Allemagne  
(1825 – 1863)



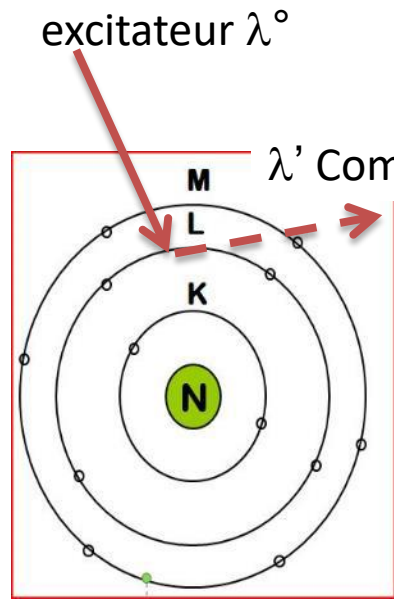
$$I_d = I_o \exp(-\mu \cdot d)$$

$$A = -\text{Log } I_d/I_o = \mu \cdot d = \mu/\rho \cdot \rho \cdot d$$

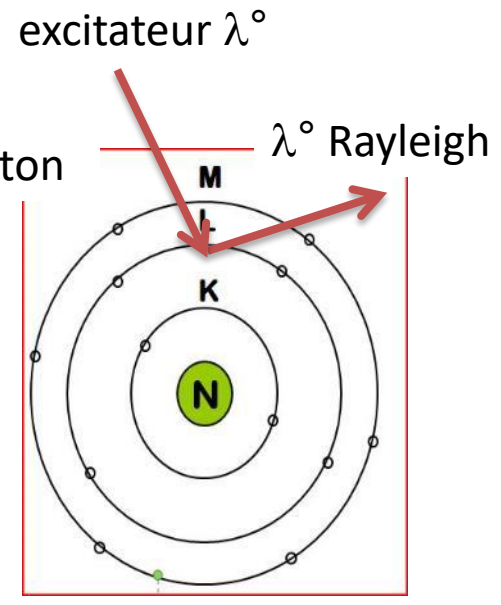
Phénomènes physiques contribuant à  $\mu/\rho$  et donc à la disparition du photon incident  $\lambda^\circ$



Ionisation K ou L



« ricochet »



« ricochet » bis

$$\mu/\rho = \tau/\rho + \sigma_i/\rho + \sigma_c/\rho$$

Coefficient d'atténuation massique

Effet photoélectrique (ionisation K, L ...)

Diffusion incohérente (ricochet avec perte d'E)

Diffusion Cohérente (ricochet sans perte d'E)

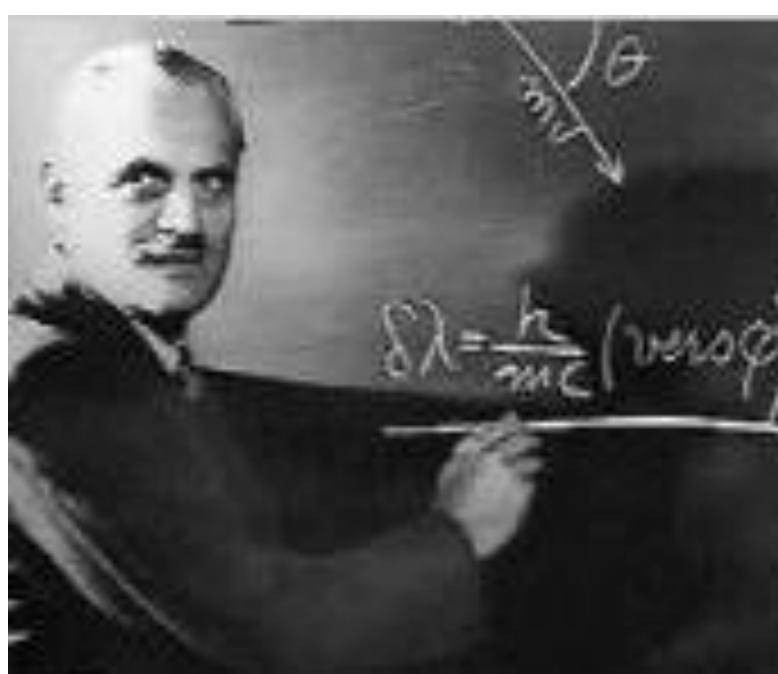




**Albert EINSTEIN**  
Allemagne  
(1879 - 1955)

**Prix NOBEL de physique en 1921**

Pour ses études aboutissant à l'explication de l'effet photo-électrique publié en 1905



**Arthur Holly COMPTON**  
Grande Bretagne  
(1892 – 1962)

Observation du déplacement de longueur d'onde en 1922  
**Prix NOBEL de physique en 1927** pour sa découverte de l'effet Compton qui a permis de valider la notion de dualité onde-corpuscule de la lumière



**John William Strutt RAYLEIGH**  
Grande Bretagne  
(1842 – 1919)

**Prix NOBEL de physique en 1904**

Ses travaux sur la diffusion de la lumière de 1899 ne seront pas reconnus à leur juste valeur. **Prix Nobel pour ses études sur la densité des gaz et pour la découverte de l'argon**

# Le premier spectromètre

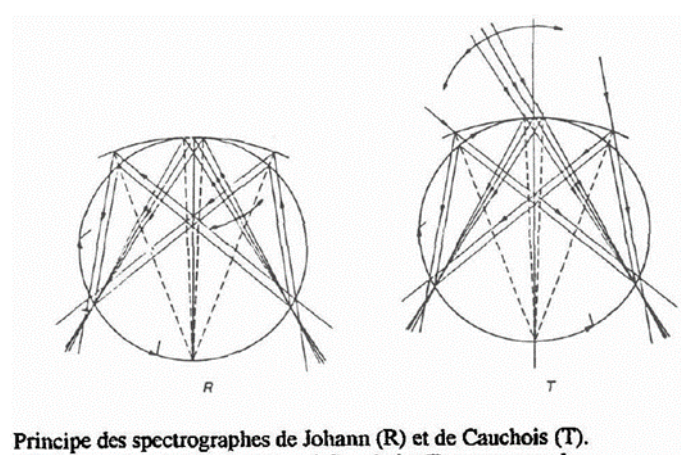
En 1931 **JOHANN** utilise un cristal courbé pour focaliser les rayons X puis, en **1932**, **Yvette CAUCHOIS** soutient sa thèse de doctorat :

« *Extension de la spectroscopie des rayons X. Spectrographe à focalisation par cristal courbé ; spectre d'émission X des gaz* ».

C'est le premier spectromètre de fluorescence X digne de ce nom

En **1948**, **FRIEDMANN** et **BIRKS** construisent le premier spectromètre intégrant tous les composants d'un spectromètre actuel : générateur, tube, goniomètre, collimateur, cristaux, détecteurs

**Commercialisation dès 1951**



Principe des spectrographes de Johann (R) et de Cauchois (T).



**Yvette CAUCHOIS**  
France  
(1908-1999)

# Les tubes à fenêtre latérale



Source PANALYTICAL



# 1975 - Le tube à fenêtre frontale – **Bernard GRUBIS**

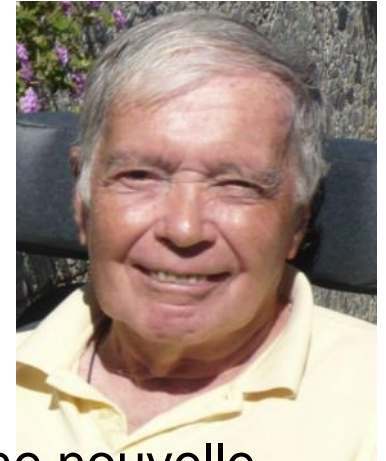


Au 4<sup>ème</sup> colloque International sur les méthodes analytiques par rayonnement X, à STRASBOURG en 1977,

**Bernard GRUBIS**,

de la **Compagnie Générale de Radiologie (CGR)** présente une nouvelle technologie de tube excitateur de moyenne puissance pour les spectromètres dispersifs en longueur d'onde. Les précurseurs de ce tube existaient déjà au USA pour une utilisation à très petite puissance avec des systèmes dispersifs en énergie Si(Li).

Il s'agit là d'un tube avec fenêtre en bout de 150  $\mu\text{m}$  **sur laquelle est posé une plaque d'argent de quelques  $\mu\text{m}$** . Immédiatement à l'arrière, un diaphragme en argent pur est irradié par les électrons rétrodiffusés et renforce le spectre d'émission (40kV – 10 mA soit **400W**).

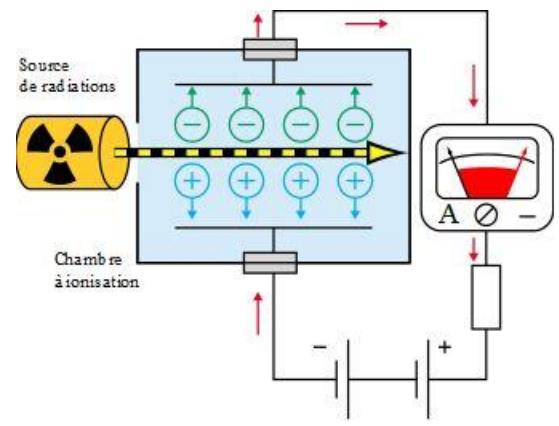


# LE COMPTEUR PROPORTIONNEL À FLUX GAZEUX

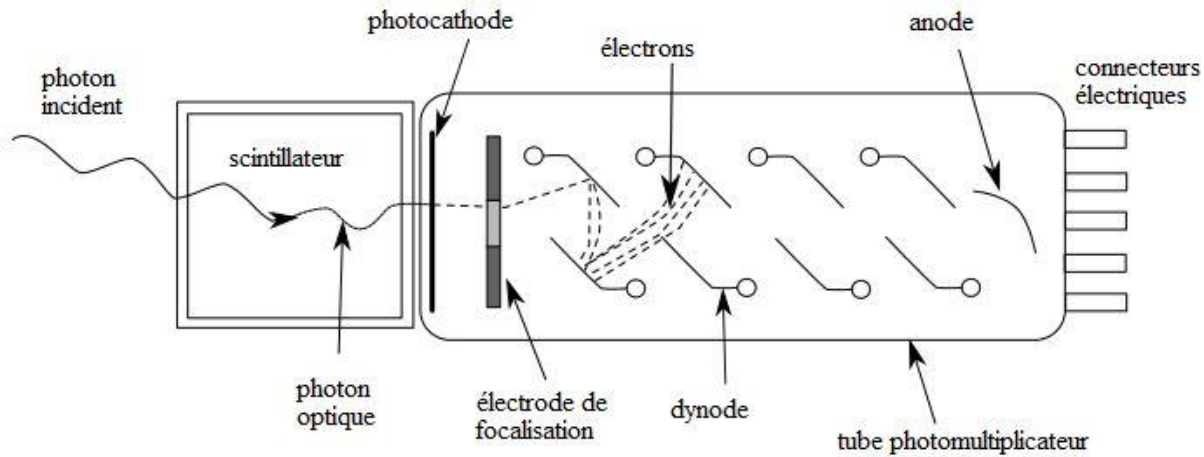
- Historiquement, **Hans GEIGER** imagine en **1913** le compteur GEIGER, développé avec **MÜLLER** en **1928**, et appelé **compteur Geiger-Müller**
- Le gaz utilisé est généralement de **l'Argon**, découvert par **Sir RAYLEIGH** en 1895, très bien ionisé par effet Compton et peu par effet photoélectrique
- Afin d'éviter la cascade d'ionisation de Townsend, on l'associe à un gaz organique ( $\text{CH}_4$  – découvert par **A. VOLTA**) qui joue le rôle d'amortisseur. (90-10)
- Pour les compteurs scellés, l'argon est couplé à  $\text{Cl}_2$  ou  $\text{Br}_2$  comme gaz coupeur



**Hans GEIGER**  
Allemagne  
(1882-1945)



# Le compteur à scintillation et son photomultiplicateur



Inventé en **1934** par **Harley LAMS** et **Bernard SALZBERG** à Harrison dans le New Jersey. (lams, H.v Salzberg, B. (1935). "The Secondary Emission Phototube". *Proceedings of the IRE* **23**: 55. doi:10.1109/Jr proc.1935-227-243)



# La dispersion en énergie repose sur le développement des semi-conducteurs

**1948** : premiers dispositifs pour détecter les  $\alpha$

**1963** : process de compensation au Li dans le Silicium et le Germanium

Fin des années **70** : détecteurs HPGe

**1980** : détecteurs à drift

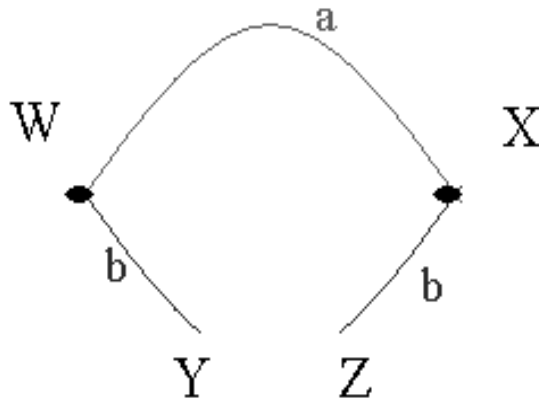
Refroidissement à l'azote liquide dès le début pour baisser le bruit de fond

Arrivée des détecteur refroidis par effet PELTIER vers **1995-2000**

# 1834 - L'effet PELTIER

Découvert par **Jean Charles PELTIER** ( 1785 – 1845)

En **1834** : deux matériaux conducteurs de natures différentes **a** et **b** sont reliés par deux jonctions X et W. Un courant  $I$  est imposé au circuit en plaçant par exemple une source de courant électrique entre Y et Z. Cela entraîne une libération de chaleur  $Q$  à une jonction et une absorption de chaleur à l'autre jonction. Cette dernière jonction est donc utilisée pour faire du froid dans les systèmes de petite taille (réfrigérateurs, systèmes des laboratoires...).



**Jean Charles PELTIER**  
France  
( 1785 – 1845)

# L'analyse quantitative en fluorescence X

En **1948**, **FRIEDMANN** & **L.S. BIRKS** montre que l'intensité mesurée n'est pas directement proportionnelle à la concentration et évoquent des effets de matrice. Naissent dès **1954** puis **1956**, les méthodes de l'étalon interne ou de grande dilution

**F. CLAISSE** présente en **1956** la méthode de la perle fondue au borate

**G. ANDERMANN** et **J.W. KEMP** propose aussi en 1958 la mesure de la Compton comme étalon interne dans certaines matrices

Pour les échantillons ne pouvant être dilués, la modélisation de l'équation commence dès **1947** par **L. Von HAMOS** qui établit l'équation de fluorescence primaire

En 1952, **GILLMAN** & **HEAL** publient sur la fluorescence secondaire

La prise en compte de la fluorescence primaire, secondaire et tertiaire est publiée par **J. SHERMAN** en **1955** puis par **T. SHIRAWA** & **N. FUJINO** (**1966**)

Les premiers algorithmes sont proposés par **J. SHERMAN** en **1954**, intégrant des Kij, coefficients d'influence fixes.

Une étape simpliste est due à **H.J. BEATTIE** & **R.M. BRISSEY** pour une excitation monochromatique, et pour des binaires et avec la condition de normalisation à 100% Il faut attendre **1966** avec **G.R. LACHANCE** & **R.J. TRAIL** pour lever cette impératif



**Fernand CLAISSE**

*Canada*

*(1923-2016)*

**1977 – F.CLAISSE & M.QUINTIN** intègrent une variation des coefficients  $\alpha$ , qu'ils soient d'absorption ou de renforcement

**1971 – S.D. RASBERRY & K.F.J. HEINRICH** proposent un modèle empirique.

Parallèlement, dès 1968, **J.W. CRISS & L.S. BIRKS** propose une méthode sous le nom de méthode des Paramètres Fondamentaux qui, par un procédé itératif calcule les concentrations et intensités jusqu'à convergence

**1973 - De JONGH** propose une méthode permettant de calculer des coefficients d'influence.

Les coefficients théoriques sont successivement déterminés par

**R. TERTIAN,**

**R. VIÉ LE SAGE** qui introduit la notion de longueur d'onde monochromatique équivalente en **1976**

**R. VIÉ LE SAGE & J.P. QUISEFIT** généralise l'utilisation de la mesure diffusée Compton, initiée par **WILLIS**, pour la correction des effets de matrice dans l'analyse des éléments en trace en **1978**.

**R. Vié Le SAGE, J.P. QUISEFIT & C. ELICHEGARAY**

développent dès **1979** l'analyse en couche mince par **Christian ELICHEGARAY** Fluorescence X.

**N. BROLL** en **1985-1999** qui intègre la réelle polychromaticité des spectres excitateurs.

On aboutit alors à la méthode dite des paramètres fondamentaux (**FP**).



**Renaud VIÉ LE SAGE**  
France  
(1946-2015)



**Christian ELICHEGARAY**  
France  
(1951 – pas encore)



**Jean Paul QUISEFIT**  
France  
(1951 – pas encore)



**Merci de votre attention !!!**

Vous pouvez-télécharger  
cette présentation et une  
banderole résumé sur le site  
de l'ADISCA :

([http://www.adisca.fr/docs/Histoire\\_SF\\_X.pdf](http://www.adisca.fr/docs/Histoire_SF_X.pdf))

# Récapitulatif des prix NOBEL en relation avec les rayons X

**1901** – Wilhelm Conrad **RONTGEN** –All : découverte des rayons X

**1904** - John William Strutt **RAYLEIGH** – GB : Pour ses études sur la densité des gaz et pour la découverte de l'argon – pas pour ses travaux sur la diffusion cohérente de 1899

**1905** – Philipp Eduard Anton Von **LENARD** –All : travaux sur les rayons cathodiques

**1906** – Joseph John **THOMSON** – GB : conduction de l'électricité par les gaz

**1914** – Max von **LAUË** – All : diffraction des rayons X par les cristaux

**1915** – William Henry **BRAGG** + William Laurence **BRAGG** – GB : analyse de la structure cristalline au moyen des Rayons X

**1917** – Charles Glover **BARKLA** – GB : rayonnement röntgen caractéristiques des divers éléments

**1921** – Albert **EINSTEIN** – All : explication de l'effet photoélectrique

**1924** – Karl Manne Georg **SIEGBAHN** – Suède : Nomenclature des transitions X

**1927** - Arthur Holly **COMPTON** – USA : effet Compton

# Balayage rapide de l'histoire...



**O. Von GUERICKE**  
Invente la pompe a vide

**R. BOYLE**  
Perfectionne la pompe à vide

**P. BOUGUER**  
Loi dégradation lumière lors de leur passage au travers des corps

**J.H. LAMBERT**  
Re-décrit la loi de BOUGUER

**A.G.A.A. VOLTA**  
Découvre le méthane et invente la Pile électrique

**M. FARADAY**  
Induction de courant dans un circuit secondaire

1650

1659

1729

1760

1776

1799

1831





**J.C. PELTIER**

Production de froid par courant électrique

**A. TÖPLER**

Invente la pompe à vide à déplacement de mercure

**H.D. RUHMKORFF**

Bobine de ...  
Production de tension élevées de plusieurs dizaines de kV

**A. BEER**

transcrit la loi de BOUGUER en y incluant la notion de concentration

**H. GEISSLER**

Invente l'ancêtre du tube néon avec un vide partiel 100 Pa



1834

1850

1854

1857

Prix Nobel



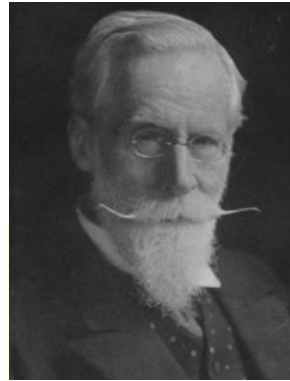
**J.W. HITTORF**

Production de rayons cathodiques par passage de HT dans des vides partiels



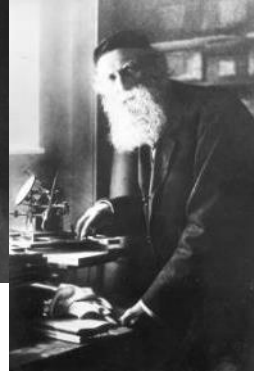
**J. RAYLEIGH**

Découvre l'hélium



**W. CROOKES**

Production de rayons cathodiques par le tube de...



**G. STONEY**

Définit la particule d'électricité qu'il appelle électron  
Mais le démontre pas



**J. SWAN et**



**T. EDISON**

inventent l'ampoule à incandescence



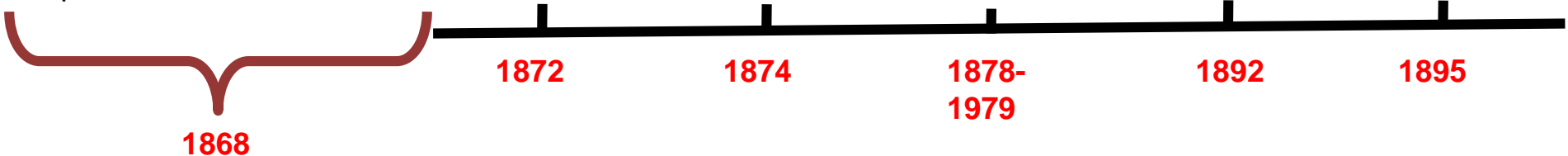
**P. E. Von LENARD**

Implante la première fenêtre en Al sur un tube, rendant les X plus « visibles »



**J. RAYLEIGH**

Découvre l'argon





**W.C. RÖNTGEN**

découvre les rayons X qui sont encore des rayons cathodiques

1895



**G. SAGNAC**

Découvre le principe de la Fluorescence A



**A. BECLERE**

Fabrique le premier appareil de radiographie médicale

1897



**J.J. THOMSON**

Démontre que les rayons cathodiques sont en fait des électrons



**J. RAYLEIGH**

Découvre l'effet de diffusion qui porte son nom

1899



**A. EINSTEIN**

Explique l'effet photoélectrique

1905



**M. Von LAUÉ**

découvre le phénomène de diffraction par les cristaux

1912



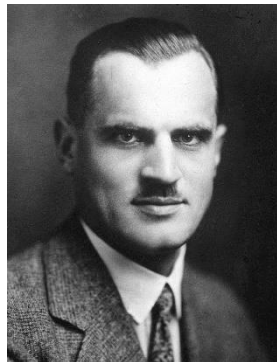
**H. MOSELEY**

Établit la relation entre  $\lambda$  et Z



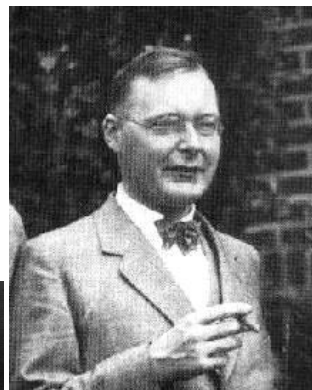
**K. SIEGBAHN**

Classifie les transitions par les appellations de... et découvre les raies M en 1916



**A.H. COMPTON**

Découvre l'effet de diffusion qui porte son nom



**H.A. KRAMER**

Décrit la distribution spectrale du bremsthalung des tubes à RX



**H. GEIGER**

Invente le compteur à gaz avec **MÜLLER**



**Y. CAUCHOIS**

Fabrique le 1<sup>er</sup> spectro de labo

Premier spectromètre commercial et industriel



**1951**

**SCHERMAN**

Premier algorithme équationnel

**FRIEDMAN & BIRKS**

Le signal n'est pas direct prop. à la Ci

1916 - 1921

1922

1923

1928

1931

1948

1954





**F. CLAISSE**

Fusion au borate et perle

**ANDERMAN & KAMP**

Correction par la compton



**Feather & Willis**

Correction Compton

**LACHANCE & TRAIL**

Elimine la normalisation à 100%



**B. GRUBIS**

Tube à fenêtre frontale pour syst. dispersifs



**R. VIÉ Le SAGE**

Méthode de longueur d'onde monochrom. équivalente



**C. ELICHEGARAY**



**JP QUISEFIT**

Méthode de dosage des traces par correction Compton – généralisation.

Dosage en couche mince par SFX

**N. BROLL**

méthode des Paramètres Fondamentaux

1956

1958

1966

1971 1973

1975

1977

1978

1999