Réalisation et étude d'un spectromètre de masse radiofréquence

J. Peresse, G. Sinou, F. Tuffin

► To cite this version:

J. Peresse, G. Sinou, F. Tuffin. Réalisation et étude d'un spectromètre de masse radiofréquence. *Revue de Physique Appliquée*, 1966, 1 (4), pp.257-261. 10.1051/rphysap:0196600104025700 . jpa-00242730

HAL Id: jpa-00242730

<https://hal.science/jpa-00242730>

Submitted on 1 Jan 1966

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

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

REVUE DE PHYSIQUE APPLIQUÉE

Supplément au Journal de Physique

RÉALISATION ET ÉTUDE D'UN SPECTROMÈTRE DE MASSE RADIOFRÉQUENCE

Par J. PERESSE, G. SINOUE et F. TUFFIN,

Faculté des Sciences, Brest.

Résumé. — Nous avons réalisé trois spectromètres de masse radiofréquence comportant respectivement 8, 16 et 24 étages. Nous étudions particulièrement celui de 24 étages ; les usages possibles des 8 et 16 étages sont indiqués.

Abstract. — We have constructed three radio frequency mass spectrometers (respectively 8, 16 and 24 stages). We have studied more particularly the 24 stage one ; possible uses of 8 and 16 stages are indicated.

Parmi les différents spectromètres de masse non magnétiques, ceux du type radiofréquence ont l'avantage d'être peu encombrants, ce qui permet de les intégrer aisément dans des montages destinés à des études d'ionisation.

Ces appareils sont constitués, soit de grilles [1], [2], [3], soit de disques percés de trous circulaires [5], [6].

Les systèmes comportant des disques ne permettent pas d'obtenir des courants ioniques intenses. En effet, chaque disque ne peut être assimilé à une équipotentielle plane que si l'orifice est de petit diamètre ; dans ce cas, l'intensité du faisceau détectable est faible.

Les dispositifs à grilles peuvent donner des courants ioniques plus importants. Aussi avons nous préféré utiliser des grilles pour la réalisation de nos trois spectromètres radiofréquence comportant respectivement 8, 16 et 24 étages.

Principe. — Les ions créés dans la chambre de collision par bombardement électronique ont une vitesse v lorsqu'ils atteignent la première grille du spectromètre de masse (fig. 1).

Cette vitesse dépend du rapport q/m et de la différence de potentiel V_a entre la chambre et la grille accélératrice. Entre deux grilles consécutives est appliquée une tension alternative :

$$V_m \sin(\omega t + \theta).$$

Les ions reçoivent une énergie δW de la part du champ radiofréquence et le gain d'énergie varie selon le rapport q/m de l'ion incident. En effet, ce

gain est maximum (δW_m) pour un ion traversant l'espace entre les deux grilles pendant une demi-période et atteignant la première grille lorsque l'angle de phase du champ radiofréquence est $\theta = \pi$.

Pour les ions dont la vitesse est différente (rapport q/m différent), l'accroissement d'énergie est moindre.

Seuls les ions ayant reçu l'énergie maximum pourront donc franchir une barrière de potentiel V_r telle que $V_a < V_r < V_a + \delta W$ les autres étant arrêtés.

Théorie. — La théorie de ces spectromètres de masse radiofréquence a été élaborée par Redhead [3] et par Redhead et Growell [4]. Un bref résumé de cette théorie est présenté ci-dessous en faisant les approximations suivantes :

1° L'énergie gagnée par les ions dans le champ radiofréquence est supposée négligeable par rapport à l'énergie due à l'accélération initiale V_a .

2° Toutes les grilles sont supposées agir comme des équipotentielles planes parfaites.

Soit θ l'angle de phase tel que $V_m \sin \theta$ soit la tension alternative lorsque l'ion arrive sur la première grille, V_m étant la valeur maximum de cette tension. Soit f la fréquence, V_a le potentiel accélérateur initial du faisceau ionique, v et m respectivement la vitesse et la masse de l'ion. Étant donné les hypothèses faites précédemment, le gain d'énergie sera [1] :

$$\delta W = \Delta \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = v \cdot \Delta(mv) = v \int F \cdot dt,$$

où F est la force due au champ RF appliquée à l'ion.

Le champ électrique entre la $n^{\text{ième}}$ et la $(n+1)^{\text{ième}}$ grille est

$$(-1)^n (V_m/s) \sin(\omega t + \theta).$$

Si l'on a N étages l'énergie gagnée par l'ion lors de sa traversée du système est :

$$\delta W = V_m \frac{qv}{s} \sum_{n=1}^N (-1)^{n+1} \int_{(n-1)s/v}^{ns/v} \sin(\omega t + \theta) dt.$$

où s est la distance séparant deux grilles. Si l'angle de transit pour un étage est défini par :

$$\alpha = \frac{sv}{v} = s\omega \left(\frac{m}{2qV_a} \right)^{1/2}.$$

On obtient :

$$\delta W = \frac{qV_m}{\alpha} \sum_{n=1}^N (-1)^{n+1} \int_{(n-1)\alpha/\omega}^{n\alpha/\omega} \sin(\omega t + \theta) dt$$

soit après intégration :

$$\delta W = \frac{qV_m}{\alpha} \sum_{n=1}^N (-1)^{n+1} [-\cos(\omega t + \theta)]_{(n-1)\alpha/\omega}^{n\alpha/\omega}$$

Si N est pair on peut mettre l'expression ci-dessus sous la forme :

$$\delta W = \frac{qV_m}{\alpha} \left\{ 2 \sum_{n=0}^N (-1)^{n+1} [-\cos(n\alpha + \theta)] - [\cos \theta + \cos(N\alpha + \theta)] \right\}$$

ou encore :

$$\delta W = \frac{qV_m}{\alpha} \left\{ 2 \sum_{n=0}^N \cos(n\alpha + \theta) - 4 \sum_{n=0}^{N/2-1} \cos(2n\alpha + \alpha + \theta) - [\cos \theta + \cos(N\alpha + \theta)] \right\}.$$

et l'on obtient finalement :

$$\delta W = \frac{2qV_m}{\alpha} \cos\left(\frac{N\alpha}{2} + \theta\right) \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \sin \frac{N\alpha}{2}.$$

Lorsque :

$$\frac{N\alpha}{2} + \theta = p\pi \quad (p \text{ entier})$$

l'énergie gagnée ($\cos p\pi = +1$) ou perdue ($\cos p\pi = -1$) est maximum.

Cette énergie maximum étant :

$$\delta W_m = \frac{2qV_m}{\alpha} \left| \operatorname{tg} \frac{\alpha}{2} \sin \frac{N\alpha}{2} \right|.$$

La plus grande valeur de W_m est obtenue pour un angle de transit voisin de π (3) soit :

$$\delta W_m(\pi) = 2Nq V_m/\pi$$

ce qui donne une valeur théorique pour $N = 24$ et $V_m = 6$ volts :

$$W_m = 91 \text{ V.}$$

Pouvoir de résolution. — Le pouvoir de résolution [3] est défini par :

$$R = \frac{M_1 - M_2}{M_0} \times 100$$

M_0 étant la masse de l'ion « résonnant » M_1 et M_2 étant parmi les masses des ions repoussés par la retardatrice celles qui sont les plus voisines de M_0 .

On obtient alors

$$R = \frac{(\pi - \delta)^2 - (\pi + \delta)^2}{\pi^2} \times 100 = \frac{-4\delta}{\pi} \times 100$$

avec

$$\delta^2 = 3k\pi/N(N^2 - 1)$$

et $k = \delta V/V$ où δV est défini par l'équation

$$q \cdot \delta V = \delta W$$

ce qui donne

$$R^2 = 48 \times 10^4 k/N(N^2 - 1) \pi$$

soit

$$R = 10^2 \sqrt{48k/N(N^2 - 1) \pi} \text{ \%}.$$

Par conséquent, dans les mêmes conditions d'emploi que Redhead, c'est-à-dire avec $K = 1/12$, nous aurions $R = 0,96 \text{ \%}$ au lieu de $R = 1,26 \text{ \%}$.

Description de l'appareil. — La figure 1 donne le schéma de principe de nos trois spectromètres et la photographie présente un des appareils réalisés.

a) *Production du faisceau d'ions.* — Les ions sont créés par bombardement électronique. Les électrons émis par un filament sont accélérés vers la chambre de collisions.

Pour éviter le plus possible la pénétration des lignes de force dans la chambre de collisions, nous avons disposé à la sortie de cette dernière une grille peu transparente (80 %) ; ceci diminue en outre la dispersion en énergie des ions issus de la chambre. Pour diminuer la divergence du faisceau entre la chambre et l'accélératrice, nous avons fixé sur la chambre un cylindre métallique au même potentiel que cette dernière.

b) *Les grilles.* — Les grilles sont réalisées en fil de tungstène de 5/100 de mm de diamètre et ont une transparence de 95 % ; ce qui donne un coefficient de transmission pour tout le spectromètre de 27 %. L'isolement des grilles est réalisé à l'aide de stéatites de 6 mm d'épaisseur.

c) *Retardatrice.* — La retardatrice est constituée par une grille de transparence plus faible, cette

opacité relative entraînant une meilleure sélection des ions.

Deux grilles supplémentaires ont été disposées l'une à la masse en amont de la retardatrice, l'autre au potentiel de la cage de Faraday en aval de la retardatrice. Les effets perturbateurs dus à cette dernière sont ainsi supprimés.

d) *Champ haute fréquence.* — La tension haute fréquence est réglable de 0 à 5 V et la gamme de fréquence va de 250 kHz à 50 MHz.

Nous avons utilisé un moteur tournant à faible vitesse pour réaliser un balayage lent et régulier en fréquence.

e) *Mesure du courant ionique.* — La mesure du courant obtenu sur le collecteur est faite à l'aide d'un électromètre dont la constante de temps pour les gammes les plus fréquemment utilisées lors de nos expériences est de 300 ms.

L'électromètre est relié à un enregistreur qui nous a permis d'obtenir les résultats présentés ci-dessous.

Résultats. — Les auteurs des articles mentionnés ci-dessus donnent la courbe $\delta W_m(\alpha)/\delta W_m(\pi)$ tracée pour différentes valeurs de N . Nous avons pour notre part étudié expérimentalement la variation de δW en fonction de α .

Nos courbes expérimentales concordent bien avec les résultats théoriques. Nous avons choisi l'argon qui est bombardé par des électrons accélérés sous 90 V. On observe bien (fig. 2) autour du pic le plus important correspondant à A^+ et $\alpha = \pi$ et autour du pic de A^{++} une série d'ondulations.

Les ondulations pour les valeurs de $\alpha > \pi$ correspondant à A^+ étant masquées par celles de A^{++} ;

←

FIG. 1a. — Schéma de principe.

FIG. 1b.

FIG. 2. — Ondulations autour des pics A⁺ et A⁺⁺.

pour avoir un phénomène plus visible nous avons diminué la tension d'accélération des électrons afin de ne créer que très peu d'argon deux fois ionisé. Le résultat est présenté sur la figure 3. Ces ondulations sont observées pour une tension d'accélération du faisceau ionique de 685 V et un potentiel V_r de 725 V sur la retardatrice. On constate que ce phénomène parasite diminue progressivement et disparaît pour $V_r = 740$ V. On remarque également que notre résultat expérimental est en parfait accord avec les résultats théoriques de Redhead, en particulier, en ce qui concerne la dissymétrie. Les ondulations ont en effet une amplitude plus faible pour les valeurs de $\alpha > \pi$ que pour les valeurs de $\alpha < \pi$.

Étalonnage. — La relation reliant la masse de l'ion à sa fréquence de résonance est de la forme (1)

$$M = KV_a/f^2$$

V_a étant la tension d'accélération de l'ion.

L'étalonnage de l'appareil consiste donc en la détermination de la constante K . L'argon une fois ionisé étant obtenu (fig. 4a) pour la fréquence de 4,6 MHz, on en déduit

$$K = 1,24$$

FIG. 3. — Action de la retardatrice sur les ondulations autour du pic A⁺.

si V_a est exprimé en volts et f en Méga-Hertz.

Cette valeur a été également vérifiée à partir des ions N⁺, N₂⁺, Kr⁺, O⁺ et O₂⁺.

Spectres de l'air. — Afin de comparer nos résultats avec ceux obtenus par Redhead [1] nous avons fait un spectre de l'air. Une partie de ce dernier est présenté sur la figure 4b. On remarquera que les rapports sont satisfaisants.

La figure 5 donne le spectre d'un mélange air vapeur d'eau. Des mesures plus précises dans ce domaine de fréquence nous ont permis de mettre en évidence un ion de masse 15 issu probablement des vapeurs d'huile en provenance du groupe de pompage lorsque le refroidissement du piège à l'azote liquide n'était pas assuré.

Les résultats que nous présentons ci-dessus ont été obtenus avec le spectromètre à 24 étages.

FIG. 4a. — Spectre de l'argon.

FIG. 4b. — Une partie du spectre de l'air.

Conclusion. — Le fonctionnement des spectromètres de masse que nous avons réalisés est parfaitement conforme aux prévisions théoriques dans le domaine de pressions où nous l'avons étudié (10^{-5} à 10^{-6} torr).

Le pouvoir de résolution du spectromètre de 24 étages est suffisant pour son utilisation en

FIG. 5. — Spectre du mélange air-vapeur d'eau.

analyse ; ceux de 8 et 16 étages peuvent servir à la production de faisceaux ioniques purs. Les spectromètres de ce type peuvent être utilisés aussi bien pour l'étude des ions négatifs que pour l'étude des ions positifs. En outre, ils sont peu encombrants, possèdent un coefficient de transmission élevé et ne nécessitent pas de champ magnétique. En raison de ces divers avantages, ils conviennent particulièrement aux montages d'études des sections efficaces d'ionisation.

Manuscrit reçu le 8 juillet 1966.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BENNET (W. H.), *Instruments*, 1949, **22**, 38.
- [2] BENNET (W. H.), *J. Appl. Physics*, 1950, **21**, 143.
- [3] REDHEAD (P. A.), *Canad. J. Phys.*, 1952, **30**, 1.
- [4] REDHEAD (P. A.) et CROWELL (C. R.), *J. Appl. Physics*, 1953, **24**, 331.
- [5] BOYD (R. L. F.), *Nature*, 1950, **165**, 142.
- [6] BOYD (R. L. F.) et MORRIS (D.), *Proc. Phys. Soc.*, 1955, **68**, 1.