Confinement d'ions dans une cage cylindrique à champ quadrupolaire HF. Application à la spectrométrie de masse - I. Partie théorique

A. Galiouna Nassiopoulos, P.A. Möller, A. Septier

► To cite this version:

A. Galiouna Nassiopoulos, P.A. Möller, A. Septier. Confinement d'ions dans une cage cylindrique à champ quadrupolaire HF. Application à la spectrométrie de masse - I. Partie théorique. *Revue de Physique Appliquée*, 1980, 15 (10), pp.1529-1541. 10.1051/rphysap:0198000150100152900 . jpa-00244878

HAL Id: jpa-00244878

<https://hal.science/jpa-00244878>

Submitted on 1 Jan 1980

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.

Classification
Physics Abstracts
06.70 — 07.75

Confinement d'ions dans une cage cylindrique à champ quadrupolaire HF. Application à la spectrométrie de masse

I. Partie théorique

A. Galiouna Nassiopoulos, P. A. Möller et A. Septier (*)

Institut d'Electronique Fondamentale, Bât. 220, Université Paris-XI 91405 Orsay Cedex, France

(*) Laboratoire de Mesures Physiques et Métrologie, CNAM, 292, rue Saint-Martin 75141 Paris Cedex 03, France

(Reçu le 17 mars 1980, révisé le 19 juin 1980, accepté le 23 juin 1980)

Résumé. — Dans cette première partie, on étudie les conditions de confinement d'ions par un champ électrique HF à symétrie quadrupolaire dans une cage cylindrique, en vue d'application à la spectrométrie de masse. Les conditions de confinement d'un nombre maximum d'ions sont calculées. Les ions étant créés à l'intérieur du volume de la cage, le faisceau électronique est influencé par le champ de confinement. On détermine l'allure du faisceau électronique, puis on calcule une section efficace moyenne d'ionisation et on en déduit un facteur de correction permettant de comparer entre eux les pics ioniques les plus fréquemment rencontrés. On montre enfin que les imperfections du champ quadrupolaire limitent la résolution en masses, lorsqu'on utilise une méthode de détection des ions par absorption résonnante d'énergie.

Dans un deuxième article, on donnera les résultats expérimentaux obtenus en utilisant la cage cylindrique.

Abstract. — In a first part, we study the conditions of confinement of ions in an RF electric field of quadrupolar symmetry in a cylindrical ion trap. The conditions of confinement of a maximum number of ions, created in the volume of the trap, are calculated. Ions are created by an electronic beam in the volume of the trap. The trajectories of ionizing electrons are determined. Mean ionization cross sections are also calculated for ions most frequently encountered. Field imperfections limit the maximum obtainable resolution when a method of detection by resonance absorption is used.

In a second article, experimental results obtained by use of the cylindrical ion trap will be given.

1. Introduction. — Le confinement d'ions dans des cages tridimensionnelles à champ quadrupolaire HF, démontré par Paul, Osberghaus et Fisher [1], peut être utilisé pour des expériences très variées.

Dans le domaine de la spectroscopie hyperfine des ions, la structure de l'état fondamental de l'ion $^3\text{He}^+$ a été étudiée par Schuessler, Fortson et Dehmelt [2] et actuellement des études se développent sur les ions $^{199}\text{Hg}^+$ [3] et Ba^+ [4, 5].

Le confinement d'ions de charge faible en vue de production d'ions multichargés grâce à des chocs électroniques successifs, a également été proposé [6].

La possibilité de rendre ce confinement sélectif, les seuls ions confinés étant ceux d'un rapport m/e convenable, ou d'utiliser une méthode de détection sélective ne s'intéressant qu'aux ions d'un certain rapport *masse/charge*, permet d'employer les cages quadrupolaires comme spectromètres de masse. Le confinement des ions étant efficace dans les trois directions x , y , z , l'encombrement peut être réduit.

Pour obtenir un champ quadrupolaire parfait à trois dimensions, il faut utiliser trois électrodes ayant la forme d'hyperboloïdes de révolution autour de l'axe des z : une électrode centrale et deux *chapeaux*.

Une cage *cylindrique*, qui comporte comme électrode centrale, un cylindre creux et comme *chapeaux* deux disques circulaires, présente aussi des propriétés de confinement, le champ interne étant approximativement quadrupolaire. Cette cage, très intéressante à cause de sa simplicité de construction, a été proposée par Bénilan et Audoin [7]. Ces auteurs en ont fait une étude théorique en vue d'application à la spectroscopie hyperfine des ions piégés. Un deuxième travail la concernant a été publié par Bonner, Fulford et March [8], qui l'ont utilisée comme source d'ions.

Nous avons étudié les propriétés spécifiques d'une telle cage, utilisée comme spectromètre de masse ou analyseur de gaz résiduels.

Le rendement de confinement, qui peut être défini par le rapport du nombre d'ions confinés à celui du

nombre d'ions créés dans la cage par un faisceau électronique annexe, est calculé pour différents points de fonctionnement, définis à partir des tensions appliquées, et en fonction des conditions initiales relatives aux ions (position initiale, vitesse initiale et phase du champ HF au moment de la création de l'ion).

Nous avons également calculé l'allure du faisceau électronique, dirigé suivant un diamètre de la cage et nous avons montré que le champ de confinement joue un rôle focalisant sur les électrons ionisants qui entrent dans la cage pendant la demi-période où la tension HF est positive.

La cathode de la source électronique étant reliée à la masse le potentiel de confinement fixe l'énergie des électrons, dont le temps de transit peut être considéré comme très faible devant la période HF.

Nous avons calculé une section efficace moyenne d'ionisation et un facteur de correction permettant une analyse quantitative de quelques pics ioniques, rencontrés en analyse de gaz résiduels.

Les imperfections du champ quadrupolaire, dues à la géométrie particulière des électrodes, limitent la résolution. Les champs de charge d'espace ionique et les collisions sur le gaz résiduel, limitent le nombre d'ions pouvant être confinés.

2. Potentiel à l'intérieur d'une cage cylindrique.

La forme de la cage cylindrique utilisée est illustrée par la figure 1. Une tension V_0 , qui est la somme d'une tension continue U et une tension alternative $V \cos(\Omega t)$, de fréquence $\Omega/2\pi$, est appliquée à l'électrode centrale, les deux électrodes planes étant reliées à la masse.

Fig. 1. — Schéma de la cage cylindrique de confinement et des tensions appliquées.

[Cylindrical trap for ion confinement and applied potential.]

La distribution de potentiel à l'intérieur de cette cage est obtenue en résolvant l'équation de Laplace en chaque point (r, z) , en imposant les conditions aux limites suivantes :

$$V(r, z) = V_0 \quad \text{si } r = r_1 \quad \text{et} \quad -z_1 < z < z_1$$

$$V(r, z) = 0 \quad \text{si } z = \pm z_1 \quad \text{et} \quad 0 \leq r < r_1.$$

Cette équation s'écrit, en coordonnées cylindriques pour un système à symétrie de révolution :

$$\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial V}{\partial r} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = 0$$

et la solution se met sous la forme [8] :

$$V(r, z) = \sum_n (-1)^n \frac{4 V_0}{(2n+1)\pi} \times \frac{I_0(p_n r) \cos(p_n z)}{I_0(p_n r_1)}, \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (1)$$

où

$$p_n = \frac{(2n+1)\pi}{2z_1}.$$

La répartition du potentiel à l'intérieur de la cage, calculée sur ordinateur, est celle représentée sur la figure 2a. La carte des lignes équipotentielles ressemble à celle obtenue avec une cage hyperbolique tridimensionnelle idéale de mêmes dimensions $r_0 = r_1$ et $z_0 = z_1$ (Fig. 2b). La répartition du champ n'est pas parfaitement quadrupolaire, et les distorsions sont d'autant plus importantes qu'on s'éloigne du centre de la cage.

Fig. 2a. — Distribution du potentiel à l'intérieur d'une cage cylindrique de dimensions r_1 et z_1 , telles que $r_1 = \sqrt{2} z_1$.

[Potential distribution in a cylindrical trap of dimensions r_1 and z_1 ($r_1 = \sqrt{2} z_1$).]

Fig. 2b. — Distribution du potentiel à l'intérieur d'une cage hyperbolique de dimensions r_0 et z_0 ($r_0 = r_1$ et $z_0 = z_1$).

[Potential distribution in a three dimensional hyperbolic trap of dimensions r_0 and z_0 ($r_0 = r_1$ and $z_0 = z_1$).]

3. **Champ électrique.** — A partir de l'expression (1), nous obtenons par dérivation, les composantes du champ électrique :

$$E_r = - \sum_n (-1)^n \frac{4 V_0}{2 z_1} \frac{I_1(p_n r) \cos(p_n z)}{I_0(p_n r_1)}$$

$$E_\theta = 0$$

$$E_z = \sum_n (-1)^n \frac{4 V_0}{2 z_1} \frac{I_0(p_n r) \sin(p_n z)}{I_0(p_n r_1)}.$$

Contrairement au cas d'une cage hyperbolique où les composantes du champ électrique sont données par les expressions simples

$$E_r = - \frac{V_0}{r_0^2} r, \quad E_\theta = 0, \quad E_z = \frac{2 V_0}{r_0^2} z,$$

les expressions obtenues ici contiennent des séries infinies de fonctions de Bessel modifiées et de fonctions trigonométriques, et les deux composantes E_r et E_z sont couplées. Si on trace la variation de E_z ($r = 0$) le long de l'axe des z , nous constatons que loin des électrodes les deux expressions correspondant respectivement au cas de la cage hyperbolique et au cas de la cage cylindrique, donnent approximativement la même valeur du champ (Fig. 3); il en est de même pour la composante E_r ($z = 0$) en fonction de r/r_1 . Près des électrodes, le champ E_r ($z = 0$) et E_z ($r = 0$) est plus faible à l'intérieur de la cage hyperbolique qu'à l'intérieur de la cage cylindrique.

Fig. 3. — Variation de la composante E_z du champ de confinement en fonction de z/z_1 ($r = 0$) (a) et de la composante E_r en fonction de r/r_1 ($z = 0$) (b).

[Variation of the z component of the electric field of confinement as a function of z/z_1 ($r = 0$) (a) and of the r component as a function of r/r_1 ($z = 0$) (b).]

Il faut noter que pour faciliter la comparaison entre la cage hyperbolique et la cage cylindrique, nous avons

considéré une cage cylindrique inscrite dans une cage hyperbolique de dimensions caractéristiques r_0 et z_0 de sorte que $r_1 = r_0$ et $z_1 = z_0$.

4. **Equations du mouvement des ions. Trajectoires ioniques.** — L'équation du mouvement d'une particule de charge e et de masse m en coordonnées cylindriques s'écrit, dans le cas général :

$$\left\{ \frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right\} \hat{r} + \frac{d}{dt} \left(\frac{d\theta}{dt} r^2 \right) \hat{\theta} + \frac{d^2 z}{dt^2} \hat{z} = \frac{e}{m} \mathbf{E},$$

où $\hat{r}$, $\hat{\theta}$, $\hat{z}$, sont les vecteurs unitaires des coordonnées cylindriques.

On peut montrer que le mouvement en θ peut être négligé pour des ions dont la vitesse initiale est d'origine thermique. Nous considérons donc seulement les deux équations en r et en z :

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{e}{m} E_r.$$

et

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{e}{m} E_z.$$

En remplaçant E_r et E_z par leurs valeurs respectives, les équations s'écrivent :

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = - \frac{2 e V_0}{m z_1} \sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n r) \cos(p_n z)}{I_0(p_n r_1)}$$

$$\frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{2 e V_0}{m z_1} \sum_n (-1)^n \frac{I_0(p_n r) \sin(p_n z)}{I_0(p_n r_1)}$$

où

$$V_0 = U + V \cos(\Omega t + \varphi).$$

Par analogie avec la cage hyperbolique, nous définissons les variables réduites suivantes :

$$\tau = \Omega t/2; \quad A = - \frac{8 e U}{m z_1^2 \Omega^2}; \quad Q = \frac{4 e V}{m z_1^2 \Omega^2}.$$

Les équations du mouvement ionique prennent alors la forme :

$$\frac{d^2 r}{d\tau^2} - [A - 2 Q \cos(2\tau + \varphi)] \sum_n (-1)^n z_1 \times \frac{I_1(p_n r) \cos(p_n z)}{I_0(p_n r_1)} = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d^2 z}{d\tau^2} + [A - 2 Q \cos(2\tau + \varphi)] \sum_n (-1)^n z_1 \times \frac{I_0(p_n r) \sin(p_n z)}{I_0(p_n r_1)} = 0 \quad (3)$$

Ces équations n'ont pas la forme simple des équations de Mathieu, régissant le mouvement ionique à l'intérieur d'une cage hyperbolique. Les deux équations en r et en z sont couplées et des séries infinies

interviennent. Une solution analytique ne pouvant être envisagée, les trajectoires ioniques sont obtenues par intégration numérique. Nous avons adopté dans nos calculs la méthode d'intégration de Runge-Kutta d'ordre 5, à pas variable.

Un exemple de trajectoire obtenue est donné sur la figure 4a, tracée dans un plan $(r/r_1, z/z_1)$ pour les conditions suivantes : point de fonctionnement $A = -0,1$, $Q = 1,2$; vitesse initiale nulle au moment de la création de l'ion ; phase du champ de confinement à cet instant également nulle et point de création de l'ion, celui représenté sur la figure 4a.

Fig. 4. — a) Trajectoire d'un ion à l'intérieur d'une cage cylindrique de dimensions $r_1 = 1,9$ cm et $z_1 = 1,34$ cm. Point de fonctionnement $A = -0,1$ et $Q = 1,2$. b) Même trajectoire à l'intérieur d'une cage hyperbolique de dimensions r_0 et z_0 , telles que $r_0 = r_1$ et $z_0 = z_1$ ($a_z = -2 a_r = A/2$, $q_z = -2 q_r = Q/2$). Conditions initiales dans les deux cas : $r_{\text{init.}}/r_1 = 0,53$, $z_{\text{init.}}/z_1 = 0,1$ vitesse initiale nulle ; phase initiale nulle.

[a] Ion trajectory in a cylindrical trap of dimensions $r_1 = 1.9$ cm and $z_1 = 1.34$ cm. Operating point $A = -0.1$ and $Q = 1.2$. b) Trajectory of the same ion in a three dimensional hyperbolic trap of dimensions r_0 and z_0 such as $r_0 = r_1$ and

$$z_0 = z_1 \quad (a_z = -2 a_r = A/2, q_z = -2 q_r = Q/2).$$

Initial conditions in the two cases : $r_{\text{init.}}/r_1 = 0.53$, $z_{\text{init.}}/z_1 = 0.1$. Zero initial velocity and zero RF field phase.]

A titre de comparaison, nous avons tracé la trajectoire du même ion à l'intérieur d'une cage hyperbolique de dimensions $r_0 = r_1$ et $z_0 = z_1$, lorsque les mêmes tensions sont appliquées sur les électrodes

(Fig. 4b). Les équations du mouvement sont dans ce cas les suivantes :

$$\frac{d^2 r}{d\xi^2} + [a_r - 2 q_r \cos(2\xi + \varphi')] r = 0$$

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} + [a_z - 2 q_z \cos(2\xi + \varphi')] z = 0.$$

où

$$\xi = \frac{\Omega t}{2}; \quad a_z = -2 a_r = \frac{A}{2} = -\frac{4 e U}{m z_0^2 \Omega^2};$$

$$q_z = -2 q_r = \frac{Q}{2} = \frac{2 e V}{m z_0^2 \Omega^2} \quad \text{et} \quad \varphi' = \frac{\varphi_0}{\Omega}.$$

La trajectoire oscille dans les directions r et z , à des fréquences fondamentales ω_r et ω_z , différentes dans chaque direction (Fig. 5). Pour le mouvement ionique à

Fig. 5. — Amplitude des trajectoires ioniques dans les directions r et z en fonction de $\tau = \Omega t/2$. Mêmes conditions que celles de la figure 4a.

[Amplitude of ionic trajectories in r and z directions respectively as a function of $\tau = \Omega t/2$. Same conditions as in figure 4a.]

l'intérieur d'une cage hyperbolique, ces fréquences ω_r et ω_z dépendent uniquement des paramètres a_r , q_r et a_z , q_z , mais pour le mouvement à l'intérieur de la cage cylindrique, comme nous le verrons plus loin, ces fréquences varient légèrement avec le point de création de l'ion, à cause des imperfections du champ quadrupolaire. Un micromouvement à la fréquence de confinement $\Omega/2\pi$ se superpose au mouvement à la fréquence fondamentale.

Les trajectoires calculées dans des conditions initiales différentes, ont la même allure que celle représentée sur la figure 4a. L'amplitude maximum prise au cours du temps dans les directions r et z , est une fonction croissante de la distance au centre du point

de départ initial de l'ion. En présence d'une vitesse initiale différente de zéro (en r ou en z), l'amplitude maximum de l'oscillation ionique augmente ou diminue selon la direction de la vitesse initiale et la phase du champ HF au moment de la création de l'ion.

5. Diagramme de stabilité de la cage cylindrique et lignes iso- β . — Comme pour la cage hyperbolique, les trajectoires à l'intérieur d'une cage cylindrique dépendent des valeurs respectives des paramètres A et Q . Les trajectoires seront dites stables si leur amplitude maximum reste finie au cours du temps ; elles seront dites instables si cette amplitude croît en fonction du temps, car les ions se perdent sur les électrodes.

Pour obtenir le diagramme de stabilité de la cage cylindrique, c'est-à-dire l'ensemble des valeurs A et Q qui donnent des trajectoires stables, les équations du mouvement n'ayant pas de solution analytique, nous avons utilisé le critère suivant pour le calcul numérique : La trajectoire d'un ion est dite stable si son amplitude, tant en r qu'en z , reste inférieure aux dimensions géométriques de la cage pendant un temps suffisamment long, que nous avons arbitrairement fixé à $100/\pi$ périodes du champ radiofréquence.

Le diagramme de stabilité qui résulte de ce calcul est donné sur la figure 6. Le calcul a été fait pour une vitesse initiale nulle et pour le point de création des ions situé au voisinage du centre de la cage.

Fig. 6. — Diagramme de stabilité et lignes iso- β pour une cage cylindrique, limité pour des raisons de temps de calcul entre les lignes $\beta_z = 0,2$ et $0,68$ et $\beta_r = 0,08$ et $0,98$.

[Stability diagram and iso- β lines for a cylindrical trap, limited between the lines $\beta_z = 0,2$ and $0,68$ and $\beta_r = 0,08$ and $0,98$.]

Les paramètres $\beta_r = 2 \omega_r / \Omega$ et $\beta_z = 2 \omega_z / \Omega$ ont été définis par analogie avec la cage hyperbolique et les lignes iso- β_z et iso- β_r ont été calculées. L'évaluation des

fréquences f_r et f_z est intéressante pour l'interprétation des spectres obtenus en utilisant la méthode de détection par résonance.

Vu l'importance du temps de calcul nécessaire pour tracer le diagramme de stabilité, nous n'avons pas insisté pour trouver ces extrémités qui ne sont de toute manière pas intéressantes du point de vue rendement [9]. Le diagramme de stabilité est en principe limité par β_r et β_z égaux à 0 et 1.

Le diagramme de stabilité d'une cage cylindrique semblable à la nôtre, telle que $r_1 = \sqrt{2} z_1$, a été calculé aussi par Bénilan et Audoin [7], dans un cas différent, puisque la tension $V_0 = U + V \cos \Omega t$ est appliquée sur les deux électrodes extérieures de la cage, l'électrode centrale étant reliée à la masse. Pour la distribution du potentiel, ils ont utilisé l'expression :

$$V(r, z) = \sum_i \frac{2 V_0}{m_i r_1} \frac{J_0(m_i r) \cosh(m_i z)}{J_0(m_i r_1) \cosh(m_i z_1)}, \quad i = 0, 1, \dots$$

où les paramètres m_i sont déterminés par la relation $J_0(m_i r_1) = 0$. La relation entre les paramètres α et χ qui ont été définis et A et Q , est : $\alpha = A/2$ et $\chi = Q/2$.

A partir de la configuration utilisée par Bénilan et Audoin, on obtient la nôtre si on ajoute une tension V_0 sur les deux chapeaux et une tension $-V_0$ sur l'électrode centrale. Donc la répartition du potentiel doit être, à un facteur constant près, la même dans les deux cas et le champ électrique et les trajectoires doivent être les mêmes.

Sur la figure 7, nous avons tracé entre les mêmes lignes iso- β (β_z entre 0,2 et 0,7 et β_r entre 0,1 et 0,98) :

- le diagramme de stabilité qui résulte de nos calculs ;
- le diagramme donné par Bénilan et Audoin ;
- le diagramme qui résulte des équations de Mathieu obtenues avec la cage hyperbolique.

Le diagramme de stabilité donné par Bénilan et Audoin est en bon accord avec le diagramme que nous avons calculé. La légère différence observée est probablement due à la méthode d'intégration différente utilisée par ces auteurs (méthode de Runge-Kutta d'ordre 4). Le diagramme correspondant à la cage hyperbolique se trouve déplacé par rapport à celui de la cage cylindrique, à cause de la forme différente des électrodes. La cage cylindrique considérée ici, est celle qui s'inscrit dans une cage hyperbolique de dimensions $r_0 = r_1$ et $z_0 = z_1$ (Figs. 7a₁ et 7a₂).

6. Influence des conditions initiales relatives aux ions sur le taux de confinement. — Si le point représentatif (A, Q) d'un ion se trouve à l'intérieur du diagramme de stabilité, l'ion ne sera confiné que si l'amplitude de sa trajectoire stable ne dépasse pas les dimensions géométriques de la cage. Cette amplitude varie en fonction de la position du point de création de l'ion, en fonction de la phase du champ HF à l'instant de cette création, ainsi qu'en fonction de la vitesse initiale de l'ion.

Fig. 7. — Comparaison des diagrammes de stabilité : — diagramme de stabilité de la cage cylindrique : nos résultats ; - - - - diagramme de stabilité de la cage cylindrique : résultats de Bénilan et Audoin [7] ; - . - . - Diagramme de stabilité de la cage hyperbolique. Les trois diagrammes sont limités par les mêmes lignes iso- β ($0,2 \leq \beta_z \leq 0,7$ et $0,1 \leq \beta_r \leq 0,98$).

[Comparison of stability diagrams : — Stability diagram of a cylindrical trap : our results. - - - - Stability diagram of a cylindrical trap : results from Benilan and Audoin [7]. - . - . - Stability diagram of a three dimensional hyperbolic trap. Border lines of the three diagrams are the same iso- β lines ($0,2 \leq \beta_z \leq 0,7$ and $0,1 \leq \beta_r \leq 0,98$).]

On appelle l'ensemble des positions initiales permises pour une vitesse initiale donnée et une phase du champ HF au moment de la création de l'ion donnée, *domaine de stabilité de la cage*.

Ce domaine a d'abord été calculé pour des ions créés avec une vitesse initiale nulle et une phase du champ HF nulle au moment de leur création (l'influence de la phase du champ HF sera étudiée au paragraphe 8). Dans un plan $(r/r_1, z/z_1)$, les points calculés $(r_{\text{initial}}/r_1, z_{\text{initial}}/z_1)$, qui donnent des trajectoires d'amplitude inférieure aux dimensions géométriques de la cage, se trouvent à l'intérieur d'une ellipse (Fig. 8, trait continu). La surface de l'ellipse dépend du point de fonctionnement A, Q . Pour $A = 0$, la surface de l'ellipse augmente lorsque Q diminue.

Lorsque la vitesse initiale n'est plus nulle, son influence sur le domaine de stabilité est différente selon la phase du champ HF au moment de la création de l'ion [9]. Pour la phase zéro, l'aire de l'ellipse diminue lorsque l'ion est créé avec une vitesse initiale non nulle. Si l'on remarque que la vitesse initiale, intervenant dans les équations du mouvement est une vitesse

Fig. 8. — *Domaine de stabilité* pour différents points de fonctionnement A, Q et pour la phase initiale nulle. — Vitesse initiale nulle. - - - Vitesse initiale correspondant à la vitesse moyenne thermique de l'hydrogène à

300 K $((dr/d\tau)_{\text{init.}} = 0, (dz/d\tau)_{\text{init.}} = (dz/d\tau)_{\text{init.}} \times 2/\Omega = 0,000\,563\text{ m}$

pour $(dz/d\tau)_{\text{init.}} = 1,78\text{ km/s}$ et $\Omega = 2\pi \times 10^6\text{ rad/s}$).

[*Stability domain* for different operating points and for an initial RF phase equal to zero. — Zero initial velocity. - - - Ion initial velocity equal to the thermal velocity of hydrogen at

300 K $((dr/d\tau)_{\text{init.}} = 0, (dz/d\tau)_{\text{init.}} = (dz/d\tau)_{\text{init.}} \times 2/\Omega = 0,000\,563\text{ m}$

for $(dz/d\tau)_{\text{init.}} = 1.78\text{ km/s}$ and $\Omega = 2\pi \times 10^6\text{ rad/s}$.]

réduite, dont les composantes sont données par les expressions :

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{dr}{dt} \cdot \frac{2}{\Omega} \quad \text{et} \quad \frac{dz}{d\tau} = \frac{dz}{dt} \cdot \frac{2}{\Omega},$$

il sera possible de réduire son influence sur le volume utile en utilisant une fréquence de confinement suffisamment élevée.

Pour la fréquence de confinement $\Omega/2\pi = 1\text{ MHz}$, nous avons tracé l'aire des ellipses pour les points de fonctionnement $A = 0, Q = 0,5$ et $A = -0,1, Q = 1,3$ et pour une phase initiale nulle, d'abord pour une vitesse initiale nulle, puis en présence d'une vitesse initiale correspondant à la vitesse moyenne thermique de l'hydrogène à 300 K. La réduction d'aire des ellipses, due à cette vitesse initiale, n'est pas importante (Fig. 8, trait pointillé) et, pour des ions lourds, dont la vitesse thermique est plus faible que celle de l'hydrogène, son influence sur le confinement à la fréquence de 1 MHz, est totalement négligeable.

7. Allure du faisceau électronique à l'intérieur de la cage. — Expérimentalement, les ions sont créés à l'intérieur de la cage à partir d'un faisceau dirigé soit suivant l'axe de symétrie de la cage, soit dans la direction radiale suivant un diamètre qui passe par le centre de la cage. Cette seconde solution présentant l'avantage de réduire le bruit dans le système de détection (voir 2^e partie), l'allure du faisceau électronique n'a été calculée que dans ce cas. La cathode émissive est reliée à la masse et elle se situe à une distance de

$r' = 1$ cm de l'électrode centrale, percée d'un trou de rayon $\rho = 2$ mm pour le passage du faisceau. Seule la tension de confinement accélère les électrons et ils n'entrent dans la cage que pendant une demi-période.

Si le trou pour le passage du faisceau n'est pas garni d'une grille, il se conduit comme une lentille divergente et le faisceau électronique n'entre pas dans la cage parallèlement à l'axe des r . Pour calculer l'angle d'incidence des électrons aux différents points du trou, on considère que la surface émissive de la cathode est un point se trouvant sur l'axe des r à une distance de 1 cm de l'électrode centrale. On considère les électrons dont la trajectoire se trouve dans un plan (r, z) . Si ϕ_c est le potentiel de l'électrode centrale, au centre de la cage le potentiel est à peu près égal à $\phi_c/2$, donc en considérant entre $r = -r_1$ et $r = 0$ un gradient constant, le champ dans cette région est égal à $E_r = \phi_c/2r_1$. Entre la cathode et l'électrode centrale, la cathode étant reliée à la masse, $E_1 = -\phi_c/r'$ (Fig. 9). On a donc :

E_1 : accélérateur

E_2 : décélérateur ,

Fig. 9. — Angle d'incidence des électrons.

[Angle of incidence of electrons.]

et le système est divergent au niveau du trou avec :

$$\frac{1}{f} = -\frac{(E_2 - E_1)}{2\phi_c}$$

$$\theta_c = -\frac{z'}{f} = -\frac{z'}{2} \left(\frac{1}{2r_1} - \frac{1}{r'} \right).$$

Avec les valeurs expérimentales $z' = \rho = 2$ mm, $r' = 10$ mm et $r_1 = 19$ mm, on obtient $\theta_c = 0,07$ rad.

Nous avons tracé les trajectoires des électrons à l'intérieur de la cage en résolvant numériquement les équations de mouvement (2) et (3) (§ 4) dans les conditions suivantes :

— Dimensions de la cage : $r_1 = 1,9$ cm, $z_1 = 1,34$ cm ;

— Rayon du trou d'entrée des électrons $\rho = 0,2$ cm ; au point $r = -r_1$ et $z' = \rho$ de l'électrode centrale, la divergence initiale est $\theta_c = 0,07$ rad ; le point de fonctionnement correspond à $A = -0,1$, $Q = 1,3$ et la fréquence de confinement F_0 est égale à 1 MHz ; les tensions de confinement continue et alternative ont

été choisies respectivement égales à $U = 40$ V, $V = 930$ V, ce qui correspond à l'observation de l'ion tel que $m/e = 40$;

— La phase nulle a été choisie ;

— La vitesse initiale des électrons entrant dans la cage est déterminée par la tension de confinement existant sur l'électrode centrale pour la phase considérée. En particulier, pour la phase nulle

$$v = 18,54 \times 10^6 \text{ m/s} \quad \text{et} \quad v_{\text{réduite}} = v \times \frac{2}{\Omega} = 5,9 \text{ m/s}.$$

Une trajectoire calculée dans ces conditions dans un plan (r, z) est représentée sur la figure 10a (trait continu), ainsi que celle d'un électron entrant dans la cage au point $r = -r_1$ et $z' = -\rho$. On constate que le faisceau est focalisé en un point situé sur le diamètre du cylindre. Par contre, un calcul des trajectoires dans un plan (x, y) pour les points initiaux $x = -r_1$, $y = \pm \rho$, $z = 0$, nous montre que le faisceau est divergent dans ce plan (Fig. 10b, trait continu).

Le temps de transit des électrons à travers la cage pour le cas particulier considéré plus haut, est de l'ordre de $2,5 \times 10^{-9}$ s, donc très faible devant la période HF (10^{-6} s). On peut par conséquent considérer que le potentiel vu par l'électron ne varie pas dans le temps, et on est ramené à un problème simple d'électrostatique : les trajectoires ne dépendent que d'un seul potentiel qui fixe à la fois l'énergie des électrons et le champ électrique focalisant.

De même, si la tension de confinement est changée afin d'observer un ion de rapport m/e différent pour le même point de fonctionnement (A, Q) (rapport U/V constant), l'allure du faisceau reste la même. Le temps de transit des électrons change, mais il reste toujours très faible devant la période HF. L'énergie

Fig. 10a. — Trajectoires des électrons dans un plan (r, z) : — Angle d'incidence des électrons $\theta_c = 0,007$ rad. Composantes de la vitesse initiale réduite : $dr/d\tau = 5,88$ m ; $dz/d\tau = 0,413$ m. - - - - Electrons injectés dans la cage parallèlement à l'axe des r . Composantes de la vitesse initiale réduite : $dr/d\tau = 5,9$ m ; $dz/d\tau = 0$.

[Electron trajectories in an (r, z) plane. $r_{\text{init.}} = -r_1$. Different $z_{\text{init.}}$ positions are considered. — Angle of incidence of the electrons $\theta_c = 0,07$ rad [$(dr/d\tau)_{\text{init.}} = 5,88$ m ; $(dz/d\tau)_{\text{init.}} = 0,413$ m]. - - - - Electrons injected in the trap along the r direction [$(dr/d\tau)_{\text{init.}} = 5,9$ m ; $(dz/d\tau)_{\text{init.}} = 0$.]

Fig. 10b. — Trajectoires des électrons dans un plan (x, y) ($z = 0$). Conditions initiales : $y_1 = \pm \rho$ (ρ est le rayon du trou) $x_1 = -r_1 \sin \theta$; $\theta = \cos^{-1} \rho/r_1$. — Angle d'incidence des électrons $\theta_c = 0,07$ rad. Composantes de la vitesse initiale réduite $dx/d\tau = 5,88$ m; $dy/d\tau = 0,413$ m. - - - Electrons injectés parallèlement à l'axe des x . Composantes de la vitesse initiale réduite : $dx/d\tau = 5,9$ m; $dy/d\tau = 0$.

[Electron trajectories in an (x, y) plane ($z = 0$). Initial conditions : $y_1 = \pm \rho$, ρ is the radius of the incident beam; $x_1 = -r_1 \sin \theta$; $\theta = \cos^{-1} \rho/r_1$. — Angle of incidence of the electrons $\theta_c = 0,07$; rad $\leftrightarrow (dx/d\tau)_{\text{init.}} = 5,88$ m; $(dy/d\tau)_{\text{init.}} = 0,413$ m].
---- Electrons injected along the x direction.

$$[(dx/d\tau)_{\text{init.}} = 5,9 \text{ m}; (dy/d\tau)_{\text{init.}} = 0].$$

des électrons est également modifiée, ce qui va influencer sur l'efficacité d'ionisation. Ces points ont été vérifiés en effectuant le même calcul que précédemment, mais pour $U = 4$ V, $V = 93$ V, ce qui correspond au confinement d'un ion tel que $m/e = 4$.

Si on diminue la fréquence de confinement, les pics de différents ions s'obtiennent à des tensions U et V plus faibles et le temps de transit des électrons devient plus long, mais la période de la tension de confinement varie de la même façon

$$\left(Q = \frac{4 e V}{m z_1^2 \Omega^2} = \text{constant} = K \times \frac{v^2}{\Omega^2}; \right.$$

donc, le rapport $\frac{\text{période du champ HF}}{\text{temps de transit des électrons}} = K' \times$

$\frac{v}{\Omega}$ reste constant); elle reste donc toujours grande devant le temps de transit des électrons.

Nous avons donc montré que pour une ionisation dans la direction radiale de la cage avec la cathode à électrons reliée à la masse, la tension de confinement focalise le faisceau électronique; ce résultat reste valable pour tous les ions observés et pour n'importe quelles dimensions de la cage et fréquence de confinement.

Si le trou pour le passage du faisceau est garni d'une grille, le faisceau électronique entre dans la cage parallèlement à l'axe des r et on n'a pas de composante de vitesse initiale dans la direction z .

Un calcul des trajectoires électroniques montre que le point focal est alors déplacé vers le centre de la cage (Fig. 10a, trait pointillé) et que dans le plan (x, y) la divergence du faisceau est plus faible (Fig. 10b, trait pointillé). Il y a donc intérêt à munir le trou d'entrée d'une grille métallique pour obtenir un faisceau parallèle à l'entrée, focalisé près du centre de la cage.

8. Volume utile par rapport au volume occupé par le faisceau électronique ionisant. — Les positions initiales possibles des ions se trouvent à l'intérieur du faisceau ionisant, donc à l'intérieur de la surface (ABCD BE) (Fig. 11). Mais les seules positions ini-

Fig. 11. — Dans un plan $(r/r_1, z/z_1)$, les positions initiales des ions se trouvent à l'intérieur de la surface (ABCD BE) — Pour le point de fonctionnement $A = -0,1$, $Q = 1,3$, et, pour la phase initiale nulle, seuls les ions qui sont créés à l'intérieur de la surface ($A' BC' D' BE'$) sont confinés.

[In a plane $(r/r_1, z/z_1)$, initial ion positions are situated in the surface (ABCD BE). For the operating point $A = -0,1$ and $Q = 1,3$ and for the RF phase equal to zero, only ions created in the surface ($A' BC' D' BE'$) will be confined.]

tiales correspondant à des ions effectivement piégés, pour un point de fonctionnement (A, Q) situé à l'intérieur du diagramme de stabilité, se trouvent à l'intérieur de l'ellipse correspondante (§ 6). Par exemple, pour $A = -0,1$, $Q = 1,3$ et une phase initiale nulle, les positions initiales d'ions piégés se trouvent dans l'aire commune à l'ellipse correspondante et au faisceau électronique (aire $A' BC' D' BE'$). Le rapport de deux aires (ABCD BE)/(A' BC' D' BE') donne le volume utile rapporté au volume contenant les positions initiales possibles des ions. En remplaçant ($A' BC' D' BE'$) par la surface ($A'' BC'' D'' BE''$), l'erreur commise est, selon le point de fonctionnement choisi dans le diagramme de stabilité, inférieure ou égale à 2 %.

Si le point de fonctionnement (A, Q) change, le seul paramètre qui varie est le grand axe de l'ellipse $2 r_{\text{init. max}}$; par suite, le rapport de deux aires considéré plus haut peut être remplacé par le rapport

$2 r_{\text{init. max}}/2 r_1$, ce qui donne approximativement (car les différents points du volume utile ne sont pas équivalents du point de vue ionisation) le rapport entre le nombre d'ions confinés et celui des ions créés par le faisceau électronique.

Le rapport $r_{\text{init. max}}/r_1$ varie aussi en fonction de la phase du champ HF au moment de la création de l'ion. Nous avons tracé sa variation en fonction de la phase initiale pour le point de fonctionnement $A = -0,1$, $Q = 1,3$ et pour des ions créés avec une vitesse initiale nulle. Le résultat est donné sur la figure 12. Ce rapport est maximum pour la phase zéro, mais la phase π est aussi favorable pour le confinement.

Fig. 12. — Variation du rapport $r_{\text{init. max}}/r_1$ en fonction de la phase du champ HF au moment de la création de l'ion.

[Variation of the ratio $r_{\text{init. max}}/r_1$ as a function of the RF field phase at the moment of ion creation.]

9. Section efficace moyenne d'ionisation en fonction de la phase. Rendement du confinement pour les différentes phases du champ HF. Rendement moyen. — Pour le cas d'une ionisation avec un faisceau dirigé dans la direction radiale de la cage, et la cathode reliée à la masse, le seul champ accélérant les électrons est le champ de confinement pendant les demi-périodes où il est positif. Après leur entrée dans la cage, les électrons sont soumis au champ de confinement. Leur temps de transit étant toujours très faible devant la période HF, on pourra considérer que la tension de confinement fixe l'énergie des électrons; donc cette énergie varie en fonction du point d'ionisation, puisque le champ de confinement est différent aux différents points considérés à l'intérieur de la cage et en fonction de la phase du champ HF.

La section efficace d'ionisation d'un gaz étant une fonction rapidement variable de l'énergie des électrons, varie elle aussi en fonction du point d'ionisation et de la phase du champ HF.

Afin d'établir un facteur de correction des pics correspondant aux différents gaz, tenant compte de leur section efficace d'ionisation différente, il faut pour chaque gaz faire une double moyenne : spatiale (sur les énergies électroniques) et temporelles (sur l'ensemble des phases initiales utiles). Le calcul de la moyenne est assez compliqué et on peut distinguer les étapes de calcul suivantes :

a) Calculer une section efficace moyenne d'ionisation pour chaque phase utile. On fait les remarques suivantes :

a₁) Pour obtenir le spectre des différents gaz, si nous voulons obtenir tous les pics au même point de fonctionnement A , Q , nous faisons un balayage des tensions U et V , tout en gardant le rapport V/U constant; donc, les phases utiles pour lesquelles les électrons entrent dans la cage, sont les mêmes pour tous les ions. Pour un rapport $V/U = 23$ (qui correspond au point de fonctionnement optimum à l'intérieur du diagramme de stabilité [9]) les phases utiles sont données dans la figure 13 (phases entre φ_1 et φ_2). Le

Fig. 13. — Tension $V_0 = U + V \cos(Qt)$ appliquée sur l'électrode centrale de la cage. Les électrons entrent dans la cage pendant les phases entre φ_1 et φ_2 .

[Variation versus time of the electron energy when a potential $V_0 = U + V \cos(Qt)$ is applied to the central electrode of the trap. Electrons enter the trap in the phase interval $\varphi_1 - \varphi_2$.]

Tableau I. — Tensions U et V (volts) correspondant aux différents pics.

m/e	U	V
40	40	930
28	28	650
18	18	420
4	4	93

tableau I donne les tensions correspondant à l'observation des ions A^+ , H_2O^+ , N_2^+ et He^+ pour le point de fonctionnement $A = -0,1$, $Q = 1,3$.

a₂) Pour chaque phase, on peut considérer qu'une tension $V_0(\varphi)$ est appliquée sur l'électrode centrale de la cage. Suivant l'axe des r , entre $-r_1$ et $+r_1$, cette tension varie comme l'indique la figure 14.

a₃) Les ions qui seront confinés pour chaque phase, seront les ions créés à l'intérieur du volume utile, qui donne les positions initiales permises. Le rapport du volume utile sur le volume occupé par le faisceau électronique est exprimé en $r_{\text{init. max}}/r_1$ et il est donné en

Fig. 14. — Variation du potentiel le long de l'axe des r ($z = 0$). V_0 est la tension appliquée sur l'électrode centrale de la cage.

[Variation of the confinement potential in the r axis.]

fonction de la phase, par la figure 12. Donc, pour chaque phase, il faut considérer une tension de confinement moyenne en moyennant la tension donnée par la figure 14, entre $(-r_{\text{init.max}}/r_1)$ et $(+r_{\text{init.max}}/r_1)$. Ainsi, on peut connaître pour chaque phase la section efficace moyenne d'ionisation, $\bar{\sigma}_{01}$ (moyenne spatiale) d'un gaz donné. (Les courbes de la section efficace en fonction de l'énergie des électrons sont données dans la référence [11].)

b) Pour une phase donnée, la concentration d'ions créés par seconde est donnée par la relation :

$$n^+ = \bar{\sigma}_{01} \times n_0 \times n_e \times v_e = \frac{N^+}{V_f}$$

où n_0 est la concentration des neutres ;

n_e , celle des électrons rapides ;

v_e , la vitesse des électrons rapides ;

V_f , le volume du faisceau ;

N^+ , le nombre d'ions créés par seconde.

Donc :

$$\frac{N^+}{n_0 V_f} = \bar{\sigma}_{01} \times n_e \times v_e = \frac{N^+}{N^0}$$

(N^0 = nombre de neutres ionisables, dans le volume du faisceau)

$$n_e = \frac{I}{e \times S_0 \times v_e}$$

(S_0 = section du faisceau).

D'où :

$$\frac{N^+}{N^0} = \bar{\sigma}_{01} \frac{I}{e S_0}$$

Pour des ions de gaz différents, les caractéristiques du faisceau étant les mêmes, seule varie la section

efficace d'ionisation ; elle nous donne donc, à un facteur constant près, le rapport du nombre d'ions créés sur le nombre de neutres, existant à l'intérieur du faisceau.

Pour une phase donnée, le rapport $r_{\text{init.max}}/r_1$ nous donne approximativement le rapport ions piégés/ions créés.

Donc, si N_p^+ désigne le nombre d'ions piégés par seconde, le rapport « ions piégés/neutres » par seconde est donné pour chaque phase par :

$$\frac{N_p^+}{N^0} \approx \frac{N^+}{N^0} \cdot \frac{r_{\text{init.max}}}{r_1} = K \bar{\sigma}_{01} \times \frac{r_{\text{init.max}}}{r_1}$$

ceci étant valable à des faibles pressions où l'influence de la charge d'espace ionique et celle des collisions sont négligeables.

(a₁)

(b₁)

(c₁)

Fig. 15. — Ionisation de l'argon (a), de H_2O^+ (b), de N_2^+ (c) et de He^+ (d). a₁) $\bar{\sigma}_{0,1}$ (moyenne spatiale en fonction de la phase) ; b₁) $r_{\text{init.max}}/r_1$; c₁) $\bar{\sigma}_{0,1} \cdot r_{\text{init.max}}/r_1$. Les courbes sont représentées en fonction de la phase du champ RF. En moyennant les courbes

(c₁) entre ϕ_1 et ϕ_2 on obtient : $\bar{\sigma}_{0,1} \cdot r_{\text{init.max}}/r_1$ (moyenne spatiale et temporelle).

[Characteristic parameters for A^+ ionization (a), H_2O^+ ionization (b), N_2^+ ionization (c) and He^+ ionization (d) as a function of the RF phase. a₁) $\bar{\sigma}_{0,1}$; b₁) $r_{\text{init.max}}/r_1$; c₁) $\bar{\sigma}_{0,1} \times r_{\text{init.max}}/r_1$. Averaging the curve (c₁) between ϕ_1 and ϕ_2 leads to $\bar{\sigma}_{0,1} \times r_{\text{init.max}}/r_1$.]

On peut tracer la variation du produit $\bar{\sigma}_{01} \times \frac{r_{\text{init. max}}}{r_1}$ en fonction de la phase et ensuite, en moyennant sur toutes les phases utiles, obtenir un facteur de correction des pics correspondant aux différents gaz, qui tient compte de leur section efficace d'ionisation moyenne différente.

Le calcul décrit plus haut a été fait pour les ions A^+ (Fig. 15a), H_2O^+ (Fig. 15b), N_2^+ (Fig. 15c) et He^+ (Fig. 15d). Les valeurs obtenues normées par rapport à celle correspondant à l'azote, donnent les facteurs de correction des pics, donnés par ces ions, par rapport au pic de N_2^+ (tableau II).

Tableau II. — $F_r = r_{\text{init. max}}/r_1$.

ion	$\bar{\sigma}_{01} \times F_r, \text{cm}^2$	Facteur de correction
He^+	$6,8 \times 10^{-18}$	5,44
H_2O^+	$6,1 \times 10^{-17}$	0,61
N_2^+	$3,7 \times 10^{-17}$	1
A^+	$8,3 \times 10^{-17}$	0,45

10. Influence des champs de charge d'espace ionique sur le nombre d'ions pouvant être confinés. — Les équations données dans le chapitre 4, décrivent le

mouvement ionique dans la mesure où la densité des ions confinés est suffisamment faible pour que le champ électrique ne soit pas sensiblement modifié par la présence des ions. Mais lorsqu'un grand nombre d'ions s'accumule à l'intérieur de la cage, un champ électrique supplémentaire est créé, qui s'oppose au confinement d'autres ions. Lorsque la force due au champ de confinement est égale et opposée à la force due à la charge d'espace ionique, une limite du nombre d'ions piégés est atteinte.

Une méthode approximative de calcul de ce nombre maximum d'ions a été proposée pour la cage hyperbolique par Wuerker [12] et Dehmelt [13]. Cette méthode, valable dans les conditions dites adiabatiques, consiste à calculer un potentiel effectif indépendant du temps, qui constitue un puits de potentiel hyperbolique pour les ions. Le champ qui résulte de ce potentiel exerce une force sur les ions et nous atteignons la limite lorsque la force due à la charge d'espace ionique est égale à cette force de confinement.

Le calcul fait pour la cage hyperbolique pour $a_r = a_z = 0$, donne approximativement (car la méthode ne tient pas compte des collisions) l'expression suivante pour la densité ionique maximale :

$$n_{\text{max}} = \frac{3}{4} \frac{\epsilon_0}{m\Omega^2} \frac{V^2}{z_0^4} \quad \text{ou} \quad n_{\text{max}} = \frac{3}{16} \frac{\epsilon_0}{q_z^2} \frac{\Omega^2 m}{(Ze)^2}.$$

En ce qui concerne la cage cylindrique, le calcul est plus compliqué, car les composantes E_r et E_z du champ de confinement sont couplées entre elles. Pour $A = 0$, on obtient un potentiel effectif donné par l'expression :

$$\varphi(\bar{r}, \bar{z}) = \frac{Ze V^2}{mz_1^2 \Omega^2} \left[\left(\sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n \bar{r}) \cos(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right)^2 + \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_0(p_n \bar{r}) \sin(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right)^2 \right]$$

où $\bar{r}$ et $\bar{z}$ sont les composantes du mouvement, moyenné sur une période de champ HF.

En tenant compte de l'expression $Q = \frac{4Ze}{m} \frac{V}{z_1^2 \Omega^2}$, l'expression du potentiel effectif s'écrit :

$$\varphi(\bar{r}, \bar{z}) = \frac{m}{Ze} \frac{z_1^2 \Omega^2 Q^2}{16} \left[\left(\sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n \bar{r}) \cos(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right)^2 + \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_0(p_n \bar{r}) \sin(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right)^2 \right].$$

On obtient ainsi une densité maximum :

$$n_{\text{max}} = \frac{\epsilon_0 Q^2 m z_1^2 \Omega^2}{16(Ze)^2} \left[4 \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_0(p_n \bar{r}) \cos(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} p_n \right)^2 + 4 \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n \bar{r}) p_n \sin(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right)^2 + \frac{4}{\bar{r}^2} \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n \bar{r}) \cos(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right)^2 - \left(\frac{6}{\bar{r}} \sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n \bar{r}) \cos(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right) \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_0(p_n \bar{r}) \cos(p_n \bar{z}) p_n}{I_0(p_n r_1)} \right) - \frac{2}{\bar{r}} \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_0(p_n \bar{r}) \sin(p_n \bar{z})}{I_0(p_n r_1)} \right) \left(\sum_n (-1)^n \frac{I_1(p_n \bar{r}) \sin(p_n \bar{z}) p_n}{I_0(p_n r_1)} \right) \right].$$

La densité maximum dépend donc ici du point $\bar{r}, \bar{z}$ et pour obtenir le nombre maximum d'ions pouvant être piégés, il faut intégrer l'expression obtenue sur tout le volume utile.

A titre d'exemple, nous avons calculé la densité maximum n_{max} pour l'ion H_2^+ ($m/Ze = 2$) pour le point de fonctionnement $A = 0$, $Q = 0,6$ et pour des ions créés au voisinage du centre de la cage. Pour

$\Omega = 2\pi \times 1 \text{ MHz}$ et $z_1 = 1,34 \text{ cm}$, nous avons obtenu :

$$\eta_{\max} = 0,6 \times 10^6 \text{ ions/cm}^3.$$

Pour l'ion He^+ , nous obtenons

$$\eta_{\max} = 1,2 \times 10^6 \text{ ions/cm}^3$$

et pour l'ion de $m/Ze = 28$, $\eta_{\max} = 8,4 \times 10^6 \text{ ions/cm}^3$.

L'influence de la charge d'espace ionique est une des causes de saturation de la hauteur des pics à des pressions élevées (voir 2^e partie [14]) qui limitent la possibilité d'utiliser la cage pour faire des mesures quantitatives des pressions partielles à des pressions élevées.

La densité maximum dépend aussi du point de fonctionnement à l'intérieur du diagramme de stabilité, de la charge de l'ion et elle est proportionnelle à la masse de l'ion. Cette densité étant aussi proportionnelle à la fréquence de confinement Ω , une augmentation de la fréquence peut repousser la densité limite vers des valeurs plus élevées.

11. Variation de la fréquence fondamentale d'oscillation des ions en fonction du point de leur création. —

Dans un champ quadrupolaire parfait, pour un point A, Q du diagramme de stabilité, les ions du même rapport m/e , oscillent tous à la même fréquence fondamentale f_z , indépendamment de la position de leur point de création et de leur vitesse initiale. Par contre, si le champ n'est pas parfaitement quadrupolaire, comme c'est le cas du champ à l'intérieur d'une cage cylindrique, pour un couple des tensions U et V appliquées, les ions piégés, bien que de même espèce, n'oscillent pas tous exactement à la même fréquence f_z , mais leur fréquence d'oscillation varie légèrement en fonction du point de création.

Nous avons calculé la fréquence fondamentale de l'oscillation ionique f_z , en fonction du point de création de l'ion, en prenant d'abord des positions initiales sur l'axe des r pour $z = 0$ (cas intéressant pour une ionisation radiale), puis sur l'axe des z pour $r = 0$. Cette fréquence f_z , et par conséquent $\beta_z = 2f_z/F_0$ varie lorsque le point de création de l'ion s'éloigne du centre de la cage. Cette variation de β_z a été tracée sur la figure 16 en fonction de $r_{\text{init.}}/r_1$ pour $z_{\text{init.}} = 0$ (a) et en fonction de $z_{\text{init.}}/z_1$ pour $r_{\text{init.}} = 0$ (b).

Si la méthode choisie pour la détection des ions est la détection par absorption résonnante d'énergie à la fréquence longitudinale f_z , cette variation de fréquence des ions de même rapport m/e en fonction de leur point de création, est la cause d'une limitation de la résolution et d'une diminution de la sensibilité, par suite de l'élargissement des raies obtenues dans un spectre de masses.

En fait, pour chaque valeur des tensions U et V , on détecte les ions qui, à un instant donné, ont la même fréquence que celle du circuit oscillant extérieur. Pour un champ parfaitement quadrupolaire, seuls les ions d'un certain rapport m/e peuvent avoir la fréquence f_z

Fig. 16. — Variation de $\beta_z = 2f_z/F_0$ en fonction de $r_{\text{init.}}/r_1$ (pour $z_{\text{init.}} = 0$) (a) et en fonction de $z_{\text{init.}}/z_1$ (pour $r_{\text{init.}} = 0$) (b). Vitesse initiale et phase initiale nulles.

[Variation of $\beta_z = 2f_z/F_0$ as a function of $r_{\text{init.}}/r_1$ ($z_{\text{init.}} = 0$) (a) and as a function of $z_{\text{init.}}/z_1$ ($r_{\text{init.}} = 0$) (b). Zero initial velocity and zero initial RF phase.]

pour un point de fonctionnement donné, donc chaque masse peut être détectée séparément. Si maintenant les ions d'une même espèce oscillent à des fréquences légèrement différentes à cause des imperfections du champ, durant le balayage, pour un couple de tensions U et V , on détecte le pourcentage d'ions qui oscillent à la fréquence du circuit extérieur et pas la totalité des ions piégés et le signal observé est plus faible. Si, par contre, des ions d'une masse voisine, mais qui sont créés loin du centre de la cage cylindrique, ont la fréquence f_z aux mêmes tensions U et V , ils sont confondus avec les précédents, et le pouvoir de séparation des différentes masses diminue.

Dans le cas de la cage hyperbolique parfaite, la valeur de la fréquence f_z (et par conséquent β_z) reste constante indépendamment du point de création de l'ion. Nous l'avons vérifié pour le point du diagramme de stabilité $a_z = -0,05$, $q_z = 0,5$ (qui correspond à $A = -0,1$, $Q = 1,0$ pour la cage cylindrique).

12. Conclusion. — Nous avons rapporté ici la partie théorique d'une étude de la cage cylindrique à champ quadrupolaire HF en vue d'application à la spectrométrie de masse.

Le volume d'ionisation a été calculé et nous avons montré que l'ionisation dans la direction radiale de la cage, avec la cathode reliée à la masse, donne un fais-

ceau convergent et bien localisé pendant les phases utiles. L'allure du faisceau est trouvée être indépendante de l'ion observé.

Le volume donnant les positions initiales permises a été également calculé pour certains points de fonctionnement A, Q et l'influence de la phase initiale et d'une vitesse initiale non nulle sur ce volume a été étudiée.

L'énergie d'ionisation étant différente pour chaque gaz puisque les électrons ionisants sont influencés

par le champ de confinement, régnant à l'intérieur de la cage, un facteur de correction est calculé pour quelques ions fréquemment rencontrés.

Les propriétés de la cage cylindrique ne sont pas très éloignées de celles d'une cage hyperbolique et la facilité de construction d'une cage cylindrique, offre un avantage essentiel.

Toutefois, il faut s'attendre à une résolution en masses inférieure à celle obtenue avec la cage hyperbolique.

Bibliographie

- [1] PAUL, W., OSBERGHAUS, O., FISCHER, E., *Forschungsber. Wirtsch. Verkehrsmitt. Nordrhein-Westfalen*, n° 415 (1958).
- [2] SCHUESSLER, H. A., FORTSON, E. N., DEHMELT, H. G., *Phys. Rev.* **187** (1969) 187.
- [3] MAJOR, F. G., WERTH, G., *Appl. Phys.* **15** (1978) 201-208.
- [4] IFFLÄNDER, R., WERTH, G., *Metrologia* **13** (1977) 167-170.
- [5] DUCHENE, J.-L., AUDOIN, C., SCHERMANN, J.-P., *Metrologia* **13** (1977) 157-159.
- [6] SCHWEBEL, C., MÖLLER, P. A., PHAM TU MANH, *Revue Phys. Appl.* **10** (1975) 227.
- [7] BENILAN, M.-N., AUDOIN, C., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11** (1973) 421-432.
- [8] BONNER, R. F., FULFORD, J. E., MARCH, R. E., *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **24** (1977) 255-269.
- [9] GALIOUNA NASSIOPOULOS, A., Thèse de 3^e cycle, Orsay (1980).
- [10] BARIL, M., SEPTIER, A., *Revue Phys. Appl.* **9** (1974) 525.
- [11] LABORIE, P., ROCARD, J.-M., REES, J. A., *Sections efficaces électroniques. Coefficients macroscopiques. Tome 1 : Hydrogène et gaz rares. Tome 2 : Vapeurs métalliques et gaz moléculaires* (Edition Dunod) 1971.
- [12] WUERKER, R. F., SHELTON, H., LANGMUIR, R. V., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 342.
- [13] MAJOR, F. G., DEHMELT, H. G., *Phys. Rev.* **170** (1968) 91.
- [14] GALIOUNA NASSIOPOULOS, A., MÖLLER, P. A., SEPTIER, A., *Revue Phys. Appl.* **15** (1980) 1543.