

N° d'ordre : 2476

THESE DE DOCTORAT

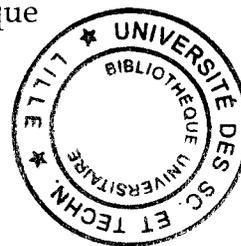
Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Spécialité : Lasers, Molécules et Rayonnement Atmosphérique

par

Jean-Yves GADAT



CONCEPTION ET DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE DE
MASSE A TEMPS DE VOL COUPLE A UNE IONISATION
MULTIPHOTONIQUE RESONANTE :

APPLICATION A L'ETUDE DE FLAMMES ET A L'ANALYSE DE SOLIDES

Soutenue le 26 janvier 1999
devant la Commission d'examen :

M. P. Glorieux	Université des Sciences et Technologies de Lille.	Président
M. J. Chevalerey	Université Claude Bernard de Lyon.	Rapporteur
M. V.J. Herrero	Instituto de Estructura de la Materia Madrid (Espagne).	Rapporteur
MM. P. Desgroux	Université des Sciences et Technologies de Lille.	Examinatrice
M. J.L. Destombes	Université des Sciences et Technologies de Lille.	Directeur de thèse
M. M. Cordonnier	Université des Sciences et Technologies de Lille.	Codirecteur de thèse

Thèse effectuée au Laboratoire de Spectroscopie Hertziennne, U.M.R. PhLAM, C.E.R.L.A., Bât. P5,
Université des Sciences et Technologies de Lille I 59655 Villeneuve d'Ascq CEDEX.



D 030 258749 3

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je suis très reconnaissant envers Monsieur le Professeur Pierre GLORIEUX, de m'avoir accueilli au sein du Laboratoire qu'il dirige et de m'avoir permis d'y effectuer mon travail de recherche. Qu'il soit également remercié pour l'honneur qu'il m'accorde en présidant la commission d'examen.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Jacques CHEVALEYRE, Directeur de Recherches à l'Université Claude BERNARD de Lyon et Monsieur Victor HERRERO, Directeur de Recherches à l'Instituto de Estructura de la Materia de Madrid pour avoir accepté de rapporter sur ce travail.

Ce travail n'aurait pu être ce qu'il est sans, l'efficacité, les compétences la disponibilité et l'enthousiasme quotidiens de Jean-Luc DESTOMBES et Michel CORDONNIER. Au cours de ces quatre dernières années, ils ont su me faire bénéficier tant de leurs qualités scientifiques que de leurs qualités humaines. Qu'ils trouvent en ces quelques lignes l'expression de ma profonde reconnaissance et l'assurance de mes remerciements les plus sincères pour avoir dirigé cette thèse.

Ce travail de thèse, est en partie le fruit d'une collaboration entre le Phlam et le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion. Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Louis René Sochet, Directeur du Laboratoire et à Jean-François Pauwels pour leur accueil chaleureux grâce auquel j'ai pu m'intégrer rapidement dans le groupe. J'aimerais remercier en particulier Mademoiselle Pascale Desgroux, Chargée de Recherches au C.N.R.S., pour sa participation au Jury mais surtout pour tous ses conseils et son aide précieuse à la réalisation des expériences. Je la remercie également pour tout le temps qu'elle m'a généreusement accordé pendant la phase de rédaction et d'interprétation des résultats. Qu'elle soit ici assurée de toute ma reconnaissance.

Je voudrais enfin remercier toutes les personnes que j'ai été amené à rencontrer au cours des cinq années passées au sein de l'U.F.R. de Physique, pour leur sympathie, leur générosité et leur bonne humeur. Ils ont tous contribué à leur façon au bon déroulement de ce travail de thèse. Toute ma sympathie va à : A. Babay, M. Benatsou, S. Bielawski, H. Bolvin, M. Bogey, G. Boulant,

G. Bowmans , A. Debut, C. Demuynck, D. Derozier, E.H. Dogheche, H. Fichoux, J.C. Garreau, D. Hennequin, T. Huet, M. Ibrahimmi, J. M. Lapauw, V. Lecoeuche, M. Lecoutre, M. Lefranc, B. Lemoine, D. Lesage, E. Louvergneaux, J. Plumecoq, B. Ségard, P. Suret, C. Szwaj, S. Randoux, F. Raynaud, J. Ringot, F. Rohart, S. Tranchard, W. Tchana, C. Winckel, V. Zehnlé, J. Zemmouri.
Que tous ceux que j'aurais pu oublier de citer trouvent ici l'expression de mon amitié sincère.

CONCEPTION ET DEVELOPPEMENT D'UN SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL COUPLE A UNE IONISATION MULTIPHOTONIQUE RESONANTE :

APPLICATION A L'ETUDE DE FLAMMES ET A L'ANALYSE DE SOLIDES

INTRODUCTION 1

CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE DU SPECTROMÈTRE
DE MASSE À TEMPS DE VOL 4

I LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE 5

I.1 Le prélèvement 6

I.2 Les sources d'ionisation 6

I.3 L'analyse en masse 8

I.3.a Les spectromètres de masse à temps de vol 8

I.3.b Les spectromètres quadripolaires 9

I.3.c Les analyseurs à secteur magnétique 12

I.3.d Les cyclotrons 13

I.3.e Les spectromètres de masse à transformée de Fourier 15

I.4 La détection 15

I.4.a Les plaques photographiques 16

I.4.b Le collecteur de Faraday 16

I.4.c Le multiplicateur d'électrons secondaires 16

I.4.d Le multiplicateur de photons 17

I.4.e Les galettes de micro canaux 17

I.5 Conclusion 17

II	PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMÈTRE DE MASSE À TEMPS DE VOL ET RÉALISATION EXPÉRIMENTALE	19
II.1	La source d'ionisation	21
II.1.a	<i>Le bombardement électronique</i>	<i>21</i>
II.1.b	<i>Les lasers</i>	<i>25</i>
II.2	La section de vol libre	25
II.3	La détection	27
II.3.a	<i>Le détecteur</i>	<i>27</i>
II.3.b	<i>Le système d'acquisition</i>	<i>28</i>
III	LA RÉOLUTION.....	31
III.1	Les facteurs affectant la résolution.....	32
III.2	Les solutions	36
III.2.a	<i>la focalisation d'espace</i>	<i>37</i>
III.2.b	<i>La focalisation énergétique</i>	<i>39</i>
III.2.c	<i>L'extraction retardée</i>	<i>40</i>
III.2.d	<i>Le réflecteur</i>	<i>43</i>
III.3	Performances comparées des sources d'ionisation	46
III.4	Conclusion	51
	Références bibliographiques du chapitre 1.....	52
	ANNEXES.....	56

L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE RÉSONANTE : APPLICATION À L'ETUDE DE FLAMMES..... 68

I	CINÉTIQUE DES PROCESSUS D'IONISATION MULTIPHOTONIQUES RÉSONANTS.....	71
I.1	Le modèle général de Zakheim et Johnson	71
I.2	Solution stationnaire.....	74

I.3	Solution analytique	76
I.4	Effets géométriques.....	80
I.5	Conclusion	82
II	COUPLAGE D'UN JET MOLÉCULAIRE, D'UNE IONISATION REMPI ET D'UNE DÉTECTION PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE À TEMPS DE VOL POUR L'ANALYSE DE STRUCTURE DE FLAMMES.....	84
II.1	L'étude des flammes de combustion.....	84
II.2	Définition d'une flamme	85
II.3	Le dispositif expérimental	86
II.3.a	L'enceinte de combustion	87
II.3.b	Le brûleur	90
II.3.c	Le système de prélèvement	92
II.3.d	La détection par spectrométrie de masse.....	95
III	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	99
III.1	Spectres d'excitation.....	101
III.1.a	La spectroscopie de CH ₃	101
III.1.b	La bande de rovibration $3p^2A_2'' \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$	107
III.2	Etude en énergie.....	114
III.2.a	Dispositif expérimental	114
III.2.b	Résultats et discussion.....	115
III.2.c	Conclusion	118
III.3	Profil de concentration de CH ₃	119
III.3.a	Origine de CH ₃ dans une flamme.....	119
III.3.b	Méthode expérimentale	120
III.3.c	Comparaison REMPI/IE	122
III.3.d	Comparaison REMPI/TOF - REMPI/QUAD	128
III.4	Conclusion	130
	Références bibliographiques du chapitre 2.....	132

ANALYSE D'ÉCHANTILLONS SOLIDES PAR ABLATION LASER SOUS VIDE137

I L'ABLATION LASER..... 139

I.1 La vaporisation141

I.2 L'ablation (explosion)142

I.3 Les autres caractéristiques143

I.4 Conclusion144

II DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL..... 146

II.1 La tête du spectromètre.....146

II.2 La canne d'introduction.....148

II.3 Le système de pompage.....149

II.4 Le système laser.....150

III RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX..... 152

III.1 Détection des ions directs152

III.1.a Les arcs152

III.1.b La résolution154

III.2 Ionisation des neutres produits par ablation laser157

III.2.a Gain en résolution et rapports isotopiques159

III.2.b Les matrices vitreuses161

III.2.c Les charbons164

Références bibliographiques du chapitre 3..... 177

CONCLUSION.....187

INTRODUCTION

Historiquement, l'activité du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (LSH) a porté sur l'étude spectroscopique de molécules stables et réactives présentant un intérêt pour l'astrophysique et la physique de l'atmosphère. Au cours des années 80, un deuxième axe de recherche a vu le jour et la dynamique non linéaire s'est progressivement développée depuis. Le Laboratoire a récemment souhaité se diversifier plus encore en s'impliquant dans la dynamique créée autour des recherches environnementales. Plusieurs équipes se sont ainsi spécialisées dans la détection de gaz atmosphériques en développant des techniques spectroscopiques classiques, notamment optogalvanique, photo-acoustique, jet supersonique, modulation de vitesse, transformée de Fourier. Le projet présenté dans le cadre de cette thèse est venu compléter les compétences existantes en dotant le laboratoire d'une technique d'analyse par spectrométrie de masse couplée à l'ionisation multiphotonique résonante.

Le LSH et le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3) ont souhaité développer un projet commun d'analyse d'espèces réactives dans les flammes de combustion qui sont le siège de nombreuses réactions chimiques interdépendantes. La finalité de l'étude des flammes est la compréhension des phénomènes chimiques qui se déroulent dans ce type de milieu. Il s'agit principalement d'aboutir à l'élaboration d'un modèle rendant compte du mécanisme réactionnel. La connaissance de l'ensemble des réactions chimiques et de leurs constantes de vitesse est par conséquent indispensable, elle nécessite une étude expérimentale systématique des intermédiaires de réaction en vue d'une comparaison avec les prédictions du modèle. La conformité du mécanisme est acquise lorsque la confrontation avec les résultats expérimentaux est satisfaisante. Ces expériences sont réalisées grâce au brûleur qui équipe le LC3 depuis plusieurs années. Un système de prélèvement par jet supersonique (décrit dans la partie II) permet de figer l'état transitoire

du réactif étudié, rendant son analyse possible. L'objectif de la collaboration étant la mise en commun des compétences de chacun, le projet PIRATS (Photo-Ionisation Résonante pour l'Analyse de Traces et leur Spectroscopie) prévoyait d'adapter notre instrument d'analyse sur le brûleur du LC3. Dans le cadre de cette thèse, une première expérience a été entreprise, et le rapprochement des deux équipes concernées est prévu au sein du CERLA (Centre d'Etudes et de Recherches Lasers et Applications). Cet organisme fédérateur soutient les projets inter laboratoires basés sur la mise en commun de moyens et de savoir-faire et va permettre le développement d'une politique de collaboration à long terme.

Parallèlement à cet objectif, nous avons développé le projet ANATRAC (ANALYse de TRACes) qui porte sur l'étude d'échantillons solides par ablation laser sous vide. Cette perspective élargit notablement le champ d'application du couplage spectrométrie de masse/photo-ionisation résonante depuis l'analyse d'échantillons industriels (alliages, semi-conducteurs) jusqu'à ceux d'origine naturelle (biologique, géologique). Plusieurs contacts avec des équipes susceptibles de s'intéresser à ce type d'analyse sont en cours, notamment au sein de notre laboratoire avec celles qui travaillent à l'élaboration de guide d'onde planaires. Ces composants pour l'optique guidée sont constitués d'une matrice de verre dopée par un élément terre rare. La mesure, avec une bonne résolution spatiale, de leur concentration en dopant permettrait de valider les procédés de synthèse de ces matériaux. L'ablation laser est également une méthode particulièrement efficace de production d'agrégats de carbone hydrogénés ou non. Ces molécules présentent un grand intérêt astrophysique dans la mesure où elles sont de très bonnes candidates à l'interprétation de l'extinction interstellaire, des bandes interstellaires diffuses (DIB) et des bandes infrarouges non identifiées (UIB).

Les projets PIRATS et ANATRAC sont donc deux opérations en émergence dans le laboratoire. En collaboration avec le LC3, elles renforcent l'axe CRET (Caractérisation et Réactivité d'espèces Transitoires) du CERLA. La caractérisation d'espèces transitoires dans les flammes ainsi que l'analyse de solides en sont les deux aspects principaux. Ces deux objectifs peuvent paraître assez différents, mais ils confèrent en réalité au projet une certaine versatilité qui permettra d'aborder de nombreux thèmes de recherche dans le cadre de collaborations.

Ce mémoire expose la mise en place des deux projets présentés ci dessus. Le premier chapitre décrit le principe de fonctionnement du spectromètre de masse à temps de vol ainsi que ses principales caractéristiques. Compte tenu de la nouveauté de cette technique dans le laboratoire, les différents éléments du spectromètre de masse sont décrits de façon détaillée et ses performances sont illustrées et discutées à l'aide de spectres de masse obtenus par impact électronique ou ionisation multiphotonique.

Le deuxième chapitre décrit les principaux résultats expérimentaux que nous avons obtenus lors de la collaboration avec le LC3. Ce laboratoire dispose d'un brûleur à flamme plate sur lequel nous avons adapté le spectromètre de masse développé dans le cadre de cette thèse. L'étude a porté sur la détection du radical méthyle dans différents type de flammes. Les spectres d'excitation, une étude en énergie ainsi que la réalisation de profils de concentration ont permis de valider cette technique d'analyse par comparaison avec des résultats antérieurs obtenus au LC3.

Enfin, la troisième partie présente les développements les plus récents de la technique d'ablation laser sous vide couplée à une ionisation laser multiphotonique. Malgré les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées, les résultats préliminaires démontrent les grandes potentialités de cette approche. Nous présenterons en particulier les résultats originaux obtenus dans le cas de l'ablation de charbon.

**CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE DU
SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL**

CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE DU SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL

La spectrométrie de masse est l'une des techniques d'analyse chimique les plus sensibles utilisées en routine [1] notamment pour caractériser différents types de milieux : détection en phase gazeuse (composés à l'état de traces dans l'atmosphère [2], intermédiaires de réactions dans les flammes [3], dans les plasmas [4], etc.), détection en phase solide par ablation laser (échantillons géologiques [5], semi conducteurs [6], métaux [7], molécules biologiques [8]). La sensibilité de la détection peut être sensiblement accrue en utilisant une technique d'ionisation multiphotonique résonante qui assure alors à cette technique une grande sélectivité [9,10], indispensable pour séparer deux ions de masse voisine (O_2^+ et S^+ , ArO^+ et Fe^+ , CO^+ et Si^+).

Dans un premier temps nous présenterons les différentes techniques qui sont utilisées lors d'une analyse par spectrométrie de masse ainsi que le principe de fonctionnement et la spécificité des analyseurs les plus courants. Le spectromètre de masse à temps de vol que nous avons développé sera ensuite décrit plus en détails. Nous examinerons enfin les facteurs affectant la résolution en masse et les solutions mises en œuvre pour l'améliorer.

I LA SPECTROMETRIE DE MASSE

La structure générale d'un spectromètre de masse se divise en quatre parties : le prélèvement de matière, l'ionisation des espèces neutres à étudier, la séparation selon la valeur de leur masse et la détection des ions. Les deux premières étapes seront présentées ici de façon succincte car elles seront développées davantage dans la suite de ce

mémoire ; en revanche, la description des différents types de spectromètre de masse sera plus détaillée.

I.1 Le prélèvement

La première étape de l'analyse consiste à prélever une partie de l'échantillon afin de l'introduire dans le spectromètre. Sa mise en œuvre est facilitée lorsqu'il s'agit d'une espèce stable comme en témoigne le couplage chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse [11]. En revanche l'introduction d'une espèce réactive est plus compliquée car il faut éviter toute recombinaison en une espèce stable. Un prélèvement par jet moléculaire sera donc utilisé dans les études de structure de flammes de combustion (chapitre II) et l'ablation laser sous vide servira au développement des expériences d'analyse de traces dans les solides (chapitre III).

I.2 Les sources d'ionisation

- L'ionisation laser ainsi que le bombardement électronique sont le plus souvent employés pour l'étude d'échantillons gazeux. Leur principe est décrit dans la partie suivante. Ces techniques sont performantes mais elles présentent l'inconvénient de parfois provoquer une fragmentation de l'espèce étudiée ce qui rend l'interprétation des spectres plus difficile, surtout dans le cas de molécules organiques lourdes.

- L'ionisation chimique permet de s'affranchir de cet inconvénient. Son principe consiste à ioniser la substance à analyser par collisions avec un faisceau d'ions primaires. Un gaz tampon (méthane, iso-butane, ammoniac) est ionisé par bombardement électronique afin de former le faisceau primaire injecté dans une chambre de collisions à l'intérieur de laquelle une haute pression de gaz échantillon est maintenue. L'ionisation chimique est douce et fournit un spectre où l'ion moléculaire est facilement reconnaissable [12].

- La nébulisation électrostatique, "l'électrospray", [13-15] est une technique d'ionisation particulièrement efficace pour les grosses molécules d'intérêt biologique

(protéines, hormones,...). Elle est produite à pression atmosphérique par application d'un potentiel électrique intense (6 kV) sur un liquide traversant un tube capillaire avec un faible débit (1 à 10 $\mu\text{l}/\text{min}$). Ce champ provoque une accumulation de charges à la surface du liquide qui se nébulise pour former des gouttelettes hautement chargées à l'extrémité du capillaire. Un gaz sec et chaud (N_2 à 80°C) provoque l'évaporation du solvant et la diminution du diamètre des gouttelettes. Lorsque les forces coulombiennes répulsives approchent la limite des forces de cohésion, les gouttelettes subissent une cascade de fragmentation et deviennent de plus en plus petites jusqu'à ce que le champ électrique en leur surface devienne suffisamment intense pour provoquer la désorption des ions. Cette technique produit des ions multiples chargés [16] ce qui représente un avantage pour les spectromètres inopérants aux masses apparentes élevées : la multiplication de la charge de l'ion diminue la masse apparente et permet donc la détection des ions lourds avec une bonne résolution en masse.

- La MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation : Désorption/Ionisation Laser Assistée par Matrice) consiste à piéger l'espèce à analyser dans une matrice solide. Un faisceau laser peu énergétique est absorbé par cette matrice, provoquant la désorption de l'espèce, directement sous forme ionisée [17]. L'avantage principal de la MALDI est la possibilité d'analyser des molécules organiques très lourdes telles que les protéines avec très peu de fragmentation.

- La SIMS (Secondary Ions Mass Spectrometry : Spectrométrie de masse d'ions secondaires) [18] est une méthode utilisée pour l'analyse directe de solides. Un faisceau d'ions de forte énergie (He^+ , Ne^+ , Ar^+) est focalisé sur la surface du solide. Les ions secondaires émis lors du choc sont analysés par le spectromètre de masse. Cette technique présente une très bonne résolution spatiale, mais elle n'est utilisable que si le solide est conducteur. Les échantillons isolants doivent donc subir un traitement de surface avant d'être analysés.

I.3 L'analyse en masse

Le terme "spectromètre de masse" définit tout instrument permettant de séparer les ions atomiques ou moléculaires en fonction de leur masse apparente m_a , qui représente le rapport entre la masse m et la charge z , nombre n de charges élémentaire

$$(q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) : m_a = \frac{m}{z} = \frac{m}{nq}.$$

I.3.a Les spectromètres de masse à temps de vol

Ils ont été décrits dès 1955 par Wiley et McLaren [19]. Les ions sont expulsés de la source par une impulsion électrique. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel U vers une zone de vol équipotentielle au bout de laquelle se trouve un détecteur. Leur vitesse dans cette zone est fonction de leur masse et le détecteur, situé à une distance L de la source, enregistre le temps de vol T_v d'un ion de masse apparente m/q . T_v s'exprime par la relation :

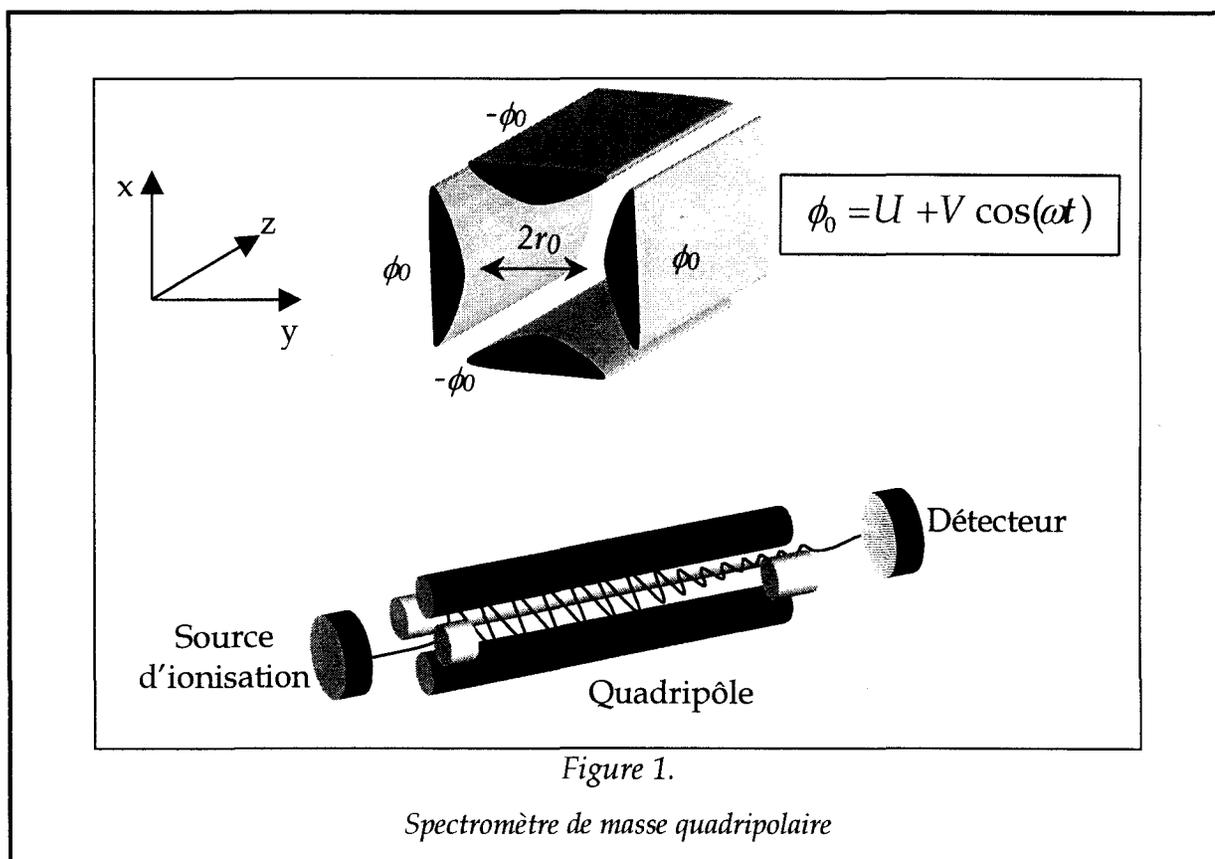
$$T_v = \sqrt{\frac{m}{q} \left(\frac{L^2}{2U} \right)} \quad (I.1)$$

Si les paramètres physiques du spectromètre (L , U) sont constants, T_v ne dépend plus que de la masse apparente de l'ion. Le spectre temporel d'arrivée des ions de masses différentes sur le détecteur permet ainsi d'obtenir le spectre de masse après étalonnage.

Outre l'avantage de leur faible coût, ces analyseurs offrent la possibilité d'enregistrer le spectre de masse complet de l'ensemble du paquet d'ions expulsé de la source. Il n'y a donc pas de pertes d'information puisque tous les ions créés sont détectés. Cette caractéristique, décrite en détail dans le paragraphe II, est particulièrement adaptée à l'analyse d'ions produits par impulsions, comme c'est le cas lors d'une photo-ionisation laser.

I.3.b Les spectromètres quadripolaires

Ces analyseurs séparent les ions en utilisant la stabilité de leur trajectoire dans un champ électrique oscillant. Ce principe a été décrit par PAUL et STEINWENGEN en 1953 [20]. L'analyseur est constitué de quatre électrodes de section hyperbolique identiques et parallèles entre elles (figure 1). Les électrodes opposées, séparées d'une distance $2r_0$ sont soumises au même potentiel ϕ_0 , de signe contraire à celui de la paire d'électrodes adjacentes.



Les ions incidents pénètrent dans le quadripôle suivant l'axe (Oz). Ils sont soumis à l'influence du champ électrique total constitué d'un champ alternatif V superposé à un champ continu U . L'accélération résultante suivant les axes x et y impose aux ions un mouvement décrit par un système d'équations de Matthieu [21]. Leur résolution démontre que les trajectoires des ions suivant x et y sont des oscillations autour de l'axe du quadripôle dont l'amplitude dépend de la masse apparente de l'ion, des potentiels U et V et de la fréquence du champ alternatif. Elle est caractérisée par deux variables a et p qui s'écrivent sous la forme :

$$a = \frac{8qU}{m\omega^2 r_0^2}$$

$$p = \frac{4qV}{m\omega^2 r_0^2}$$

(I.2)

La trajectoire d'un ion sera stable si l'amplitude des oscillations ne dépasse pas r_0 suivant x et y simultanément. Dans le cas contraire, l'ion vient heurter l'électrode et est perdu. Les zones de stabilité sont représentées dans un diagramme a en fonction de p (figure 2) qui indique les zones des valeurs de U et de V pour lesquelles x et y n'atteignent pas des valeurs supérieures à r_0 au cours du temps.

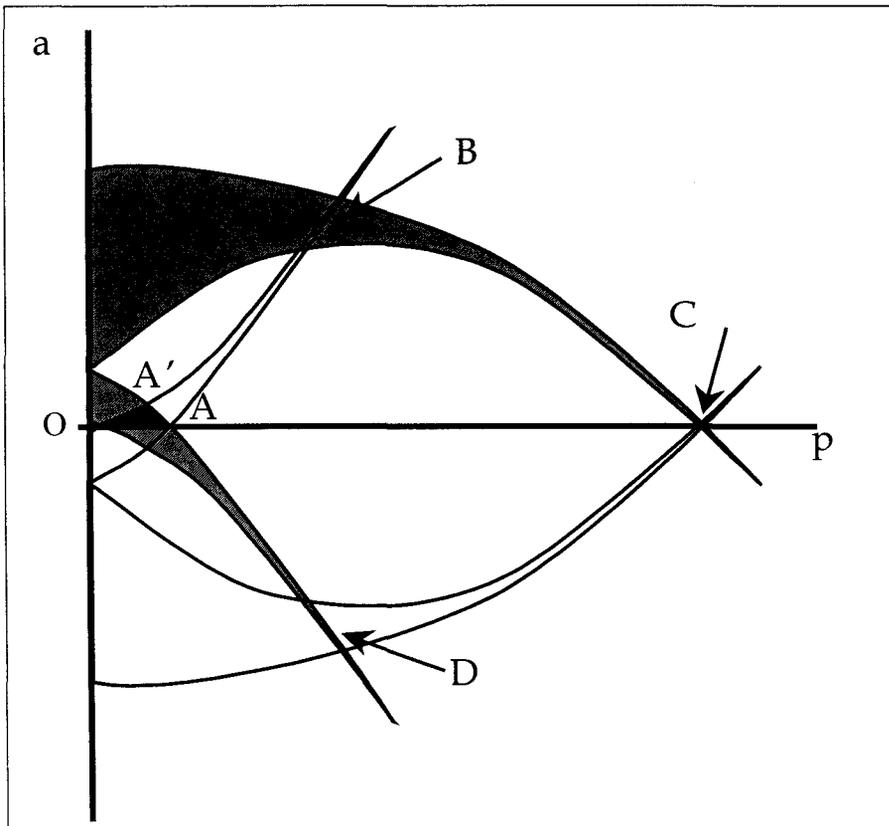
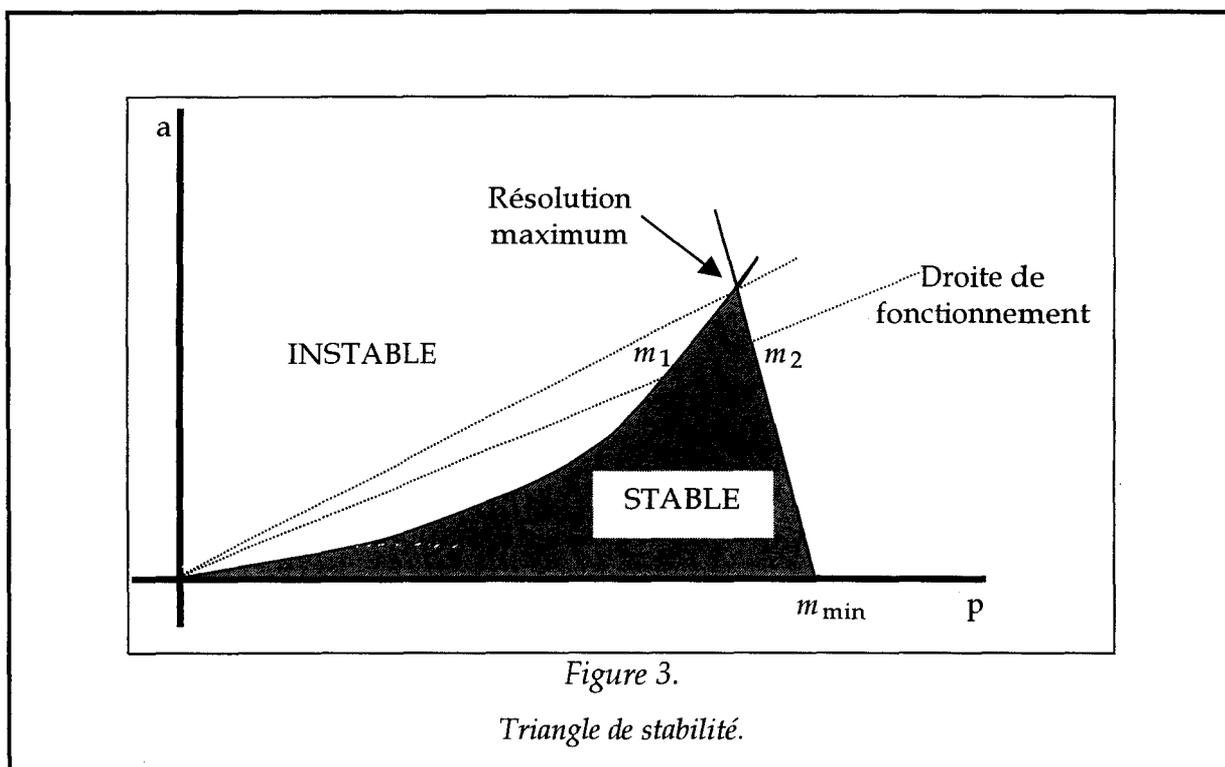


Figure 2.

Diagramme de stabilité suivant les directions x (zone grisée) et y . Les zones de recouvrement A, B, C et D sont communes aux deux directions.

Le point de fonctionnement du spectromètre (défini par U et V) doit donc se situer dans ces zones. La zone OAA' , appelée triangle de stabilité, est la plus couramment utilisée. Le rapport a/p , égal à $2U/V$, est indépendant de la masse apparente. Ainsi, si tous les paramètres (U, V, ω, r_0) sont fixés, les points de fonctionnement correspondant aux ions de masse différente sont situés sur une droite de pente a/p et passant par l'origine. Cette droite définit donc la zone de stabilité par deux points auxquels correspondent deux masses m_1 et m_2 . Les ions transmis par le quadripôle ont alors une masse m telle que $m_1 > m > m_2$ (figure 3).



Le spectre de masse complet peut être obtenu par le balayage des potentiels U et V tout en maintenant le rapport U/V constant. Le spectromètre quadripolaire fonctionne alors comme un filtre de masse. La production des ions dans la source est continue, et la vitesse du balayage conditionne la sensibilité car elle impose le temps d'acquisition du signal sur chaque masse.

L'examen de la figure 3 montre également que la résolution dépend de la pente de la droite de fonctionnement. Cette dernière augmente avec le rapport a/p ($2U/V$)

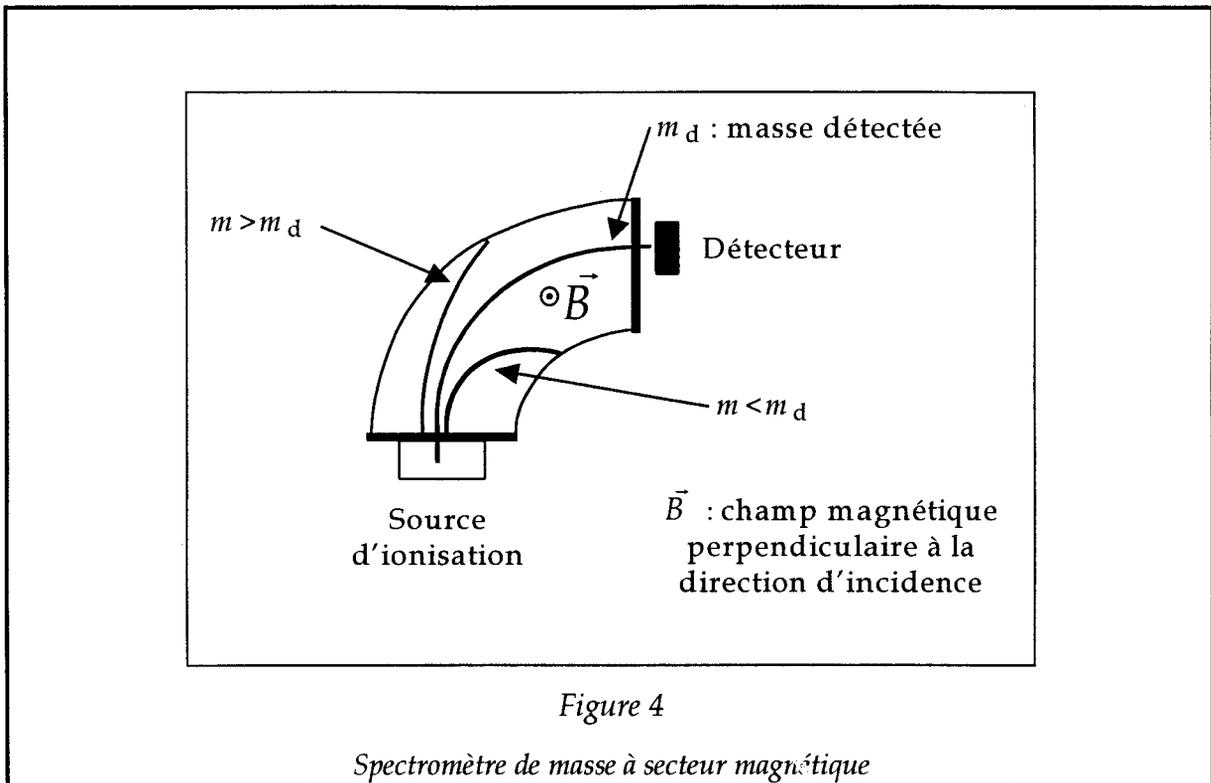
jusqu'à devenir maximale pour les valeurs $a = 0,237$ et $p = 0,706$. Si $U = 0$ ($a = 0$), la résolution est faible mais la valeur de V impose un minimum aux masses stables (m_{\min} sur la figure 3). Tous les ions de masse supérieure peuvent donc traverser le filtre en étant focalisés vers le centre du quadripôle. Cet autre mode de fonctionnement est généralement utilisé pour focaliser un faisceau d'ions, dans une cellule de collision par exemple [22].

L'analyseur quadripolaire n'impose pas de condition sur l'énergie cinétique des ions à la sortie de la source. La seule exigence est que les ions traversent le filtre en un temps court devant le temps de balayage entre deux masses et suffisamment long pour laisser aux ions le temps d'interagir avec le champ sur quelques oscillations. La vitesse de balayage peut être élevée (0,5 s à 100 s par spectre jusqu'à la masse 100 [23]) et fait de cet analyseur un outil idéal pour un couplage avec les techniques chromatographiques. Ces dernières séparent les différents constituants de l'échantillon tandis que le spectromètre de masse en analyse la nature et les proportions.

I.3.c Les analyseurs à secteur magnétique

Les analyseurs à secteur magnétique utilisent le principe de la dispersion en position. Ils sont décrits la première fois par Dempster en 1918. Dans ce cas, les ions à analyser sont produits en continu avant d'être accélérés par une différence de potentiel U_{acc} vers la zone de séparation. Tous possèdent donc la même énergie cinétique E_c . Un champ magnétique d'intensité B , perpendiculaire à la direction d'incidence des ions leur impose de suivre une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure r vaut :

$$r = \frac{\sqrt{2mE_c}}{qB} \quad (I.3)$$



Le rayon de courbure est imposé par l'instrument car le détecteur ne reçoit que les ions dont la trajectoire circulaire passe par la fente d'entrée et la fente de sortie (figure 4). L'intensité de \vec{B} est maintenue constante et le balayage de la différence de potentiel U_{acc} permet l'observation du spectre de masse complet.

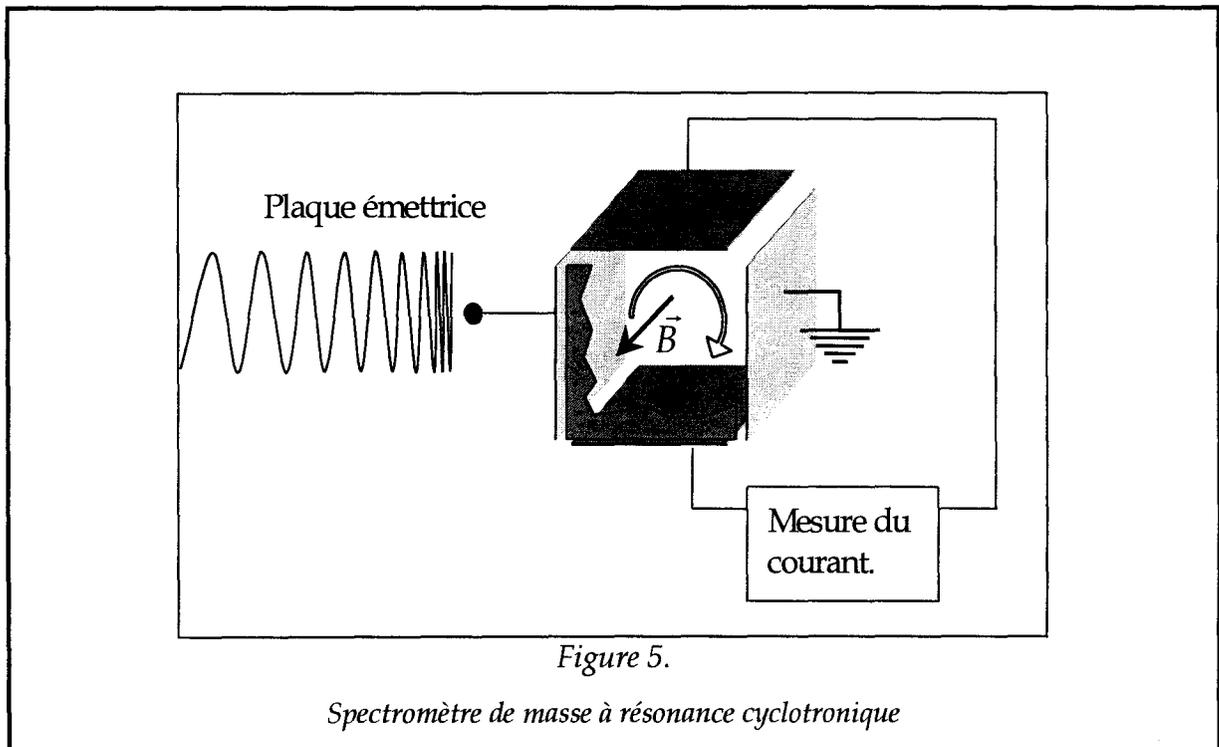
En pratique, ces analyseurs sont très sensibles à la position et la vitesse initiale des ions dans la source. Il faut donc utiliser en amont de la zone de séparation, des secteurs magnétiques ou électriques afin de mettre en forme le faisceau d'ions et le rendre mono-énergétique avant analyse. Ces conditions garantissent une résolution et une sensibilité excellentes. Cependant, le coût élevé de ces instruments les rend peu utilisés en recherche et développement.

1.3.d Les cyclotrons

Les analyseurs à résonance cyclotronique ont été développés par Hipple, Sommer, et Thomas en 1949 [24]. Ils sont dérivés du même principe que les spectromètres précédents. Si le champ magnétique est très intense, et le potentiel d'accélération dans la source faible,

alors le rayon de courbure devient petit (équation I.3) et les ions sont piégés sur une trajectoire circulaire dans le champ magnétique. La fréquence de rotation est donnée par l'équation suivante :

$$\nu = \frac{q}{m} B \quad (I.4)$$



La détermination de la masse des ions se réduit donc à une mesure de fréquence. Dans la pratique, les ions sont injectés dans une cellule cubique de quelques centimètres de côté placée dans le champ magnétique. Ils se stabilisent ainsi sur un mouvement de rotation dont la fréquence est caractéristique de leur masse apparente (équation I.4, figure 5). Un générateur radio fréquence (50 kHz à 1 MHz) excite la résonance des ions en rotation. Cela se traduit par une augmentation de leur énergie cinétique, donc du rayon de leur trajectoire jusqu'à ce qu'ils viennent frapper une électrode placée dans la cellule. Le courant mesuré sur cette électrode est proportionnel au nombre d'ions présents dans l'enceinte et un spectre de masse complet peut être obtenu en balayant la fréquence d'excitation du générateur.

I.3.e Les spectromètres de masse à transformée de Fourier

Leur principe de fonctionnement est basé sur celui du cyclotron. Tous les ions présents dans la cellule sont excités simultanément par une impulsion radiofréquence [25]. Cette excitation se traduit par une augmentation de l'énergie cinétique des ions dont la trajectoire se rapproche des parois de la cellule par simple augmentation de rayon. Le courant induit par le déplacement des ions est alors mesuré dans la paroi perpendiculaire à l'orbite. Ce signal transitoire contient toutes les fréquences cyclotron des ions présents dans la cellule. La transformée de Fourier de ce signal correspond, après calibrage, au spectre de masse recherché. Comme dans toute technique utilisant cette transformée, la résolution dépend du temps d'observation de l'évènement enregistré. Ce temps est ici limité par la décroissance du signal due au ralentissement des ions lors des collisions avec le gaz résiduel. Pour maintenir une résolution élevée, il faut donc maintenir dans la cellule une pression faible (de l'ordre de 10^{-8} mbar). Les spectromètres de masse à transformée de Fourier permettent en théorie d'atteindre une gamme de masse illimitée avec une très haute résolution. En pratique, l'instabilité de la trajectoire des ions de masse élevée limite la gamme de masse détectée (10000 uma.) mais la résolution reste excellente dans la gamme des masses faibles. En revanche la capacité de piégeage est limitée à 10% de la quantité totale d'ions incidents.

Dans le cas où la pression dans la cellule peut être maintenue suffisamment faible pour réduire les collisions et les effets de répulsion de charge, les spectromètres de masse à transformée de Fourier offrent la possibilité d'observer les ions sur des échelles de temps longues, pouvant atteindre la minute [26]. Ceci permet l'étude de la réactivité chimique des ions ou des fragmentations lentes, non observables en spectrométrie de masse classique.

I.4 La détection

Différents types de détecteur permettent de transformer le courant ionique qui vient de traverser l'analyseur en un signal mesurable. Les plaques photographiques et les cylindres de Faraday mesurent directement les charges arrivant sur le détecteur tandis

que les multiplicateurs d'électrons secondaires ou de photons et les galettes de micro canaux permettent d'amplifier le signal détecté.

I.4.a Les plaques photographiques

Les premiers spectromètres de masse utilisaient ces plaques placées après l'analyseur. Les ions de même masse apparente arrivaient au même point sur la plaque, et l'étalonnage en abscisse permettait la mesure de la masse. Le noircissement relatif des différents points fournissait une valeur approximative de l'intensité du flux ionique.

I.4.b Le collecteur de Faraday

Les ions pénètrent par une petite ouverture à l'intérieur d'un cylindre et se déchargent en heurtant sa paroi. Le courant de décharge est amplifié et mesuré par un électromètre. Cette mesure est proportionnelle au courant ionique tant qu'il ne se produit pas d'émission d'électrons secondaires lors de la collision. Afin de s'en assurer, plusieurs solutions sont utilisées :

- La surface interne de la cellule de Faraday est recouverte d'un matériau à faible émission secondaire comme le carbone par exemple.
- La cellule est plongée dans un faible champ magnétique qui a pour effet de renvoyer les électrons vers la surface qui les a émis.

L'absence d'amplification limite la sensibilité de ce type de détecteur. En revanche, leur réponse est linéaire sur un large domaine car elle ne dépend ni de la masse, ni de la vitesse incidente des ions.

I.4.c Le multiplicateur d'électrons secondaires

Il est constitué d'un tube de verre dopé au plomb, caractérisé par sa propriété d'émission secondaire et de résistance électrique uniforme. Une différence de potentiel est appliquée entre les deux extrémités du détecteur. Les ions incidents heurtent la

paroi interne du tube et provoquent l'émission d'électrons qui, accélérés par le champ appliqué, frappent à leur tour la paroi et provoquent une nouvelle émission d'électrons. Le signal de sortie est collecté par une plaque placée à la sortie du tube. Ce dispositif est caractérisé par une sensibilité élevée puisque le gain peut atteindre 10^6 à 10^7 .

I.4.d Le multiplicateur de photons

Les ions sont accélérés vers une dynode de conversion qui émet des électrons dirigés vers un écran phosphorescent. Celui-ci libère des photons dirigés vers un photomultiplicateur. La surface de l'écran phosphorescent est recouverte d'une fine couche d'aluminium de manière à éviter qu'elle ne se charge et repousse les électrons incidents. Le gain d'un tel système peut atteindre 10^4 à 10^5 .

I.4.e Les galettes de micro canaux

Leur principal avantage repose sur leur possibilité d'être montées en cascade afin d'obtenir des gains allant jusqu'à 10^8 . Leur principe de fonctionnement sera détaillé au paragraphe II.3.a.

I.5 Conclusion

Cette présentation générale des différentes techniques intervenant dans une expérience de spectrométrie de masse permet de prendre conscience de la quantité de combinaisons possibles pour développer un instrument complet. La comparaison des différentes techniques (de prélèvement, d'ionisation, de séparation,...) reste délicate car elles sont toutes spécifiques à la nature de l'échantillon étudié (état solide, liquide, masse des molécules, milieu conducteur, isolant, etc.).

Le projet ANATRAC s'intéresse à la détection d'espèces atomiques ou moléculaires en faible concentration dans les solides. L'ablation laser est la technique de

prélèvement la plus adaptée car elle ne requiert aucune préparation d'échantillons, et permet la désorption de molécules organiques tout en bénéficiant d'une bonne résolution spatiale. La détection est assurée par le couplage d'une technique de photo-ionisation résonante avec un spectromètre de masse. Les sources lasers utilisées étant toutes à impulsions, le choix du spectromètre de masse à temps de vol s'est naturellement imposé car son principe de son fonctionnement est intrinsèquement basé sur une analyse séquentielle. Ce couplage permet une analyse élémentaire sélective et sensible. La partie suivante présente la première étape du travail de thèse qui a consisté à concevoir et à réaliser le spectromètre de masse à temps de vol.

II PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL ET REALISATION EXPERIMENTALE

Une étude bibliographique a été menée sur le sujet et plusieurs équipes de recherche travaillant dans un domaine proche ont été contactées. Les différentes caractéristiques techniques données dans cette partie concernent le spectromètre de masse que nous avons développé à partir des produits commercialisés par la compagnie Jordan Inc. (photographie 1). Dans un but pédagogique, les différents éléments du spectromètre seront décrits de façon assez détaillée et les ordres de grandeurs donnés seront issus des conditions expérimentales utilisées pour caractériser le spectromètre. Nous discuterons en particulier d'un paramètre fondamental : la résolution. Les facteurs qui la limitent et les solutions mises en œuvre pour l'améliorer seront ensuite développés.

Un schéma très simplifié du spectromètre est présenté en figure 6. Il comporte trois parties distinctes : une zone d'accélération comprise entre les électrodes A_1 et A_2 , une section de vol libre et un détecteur.

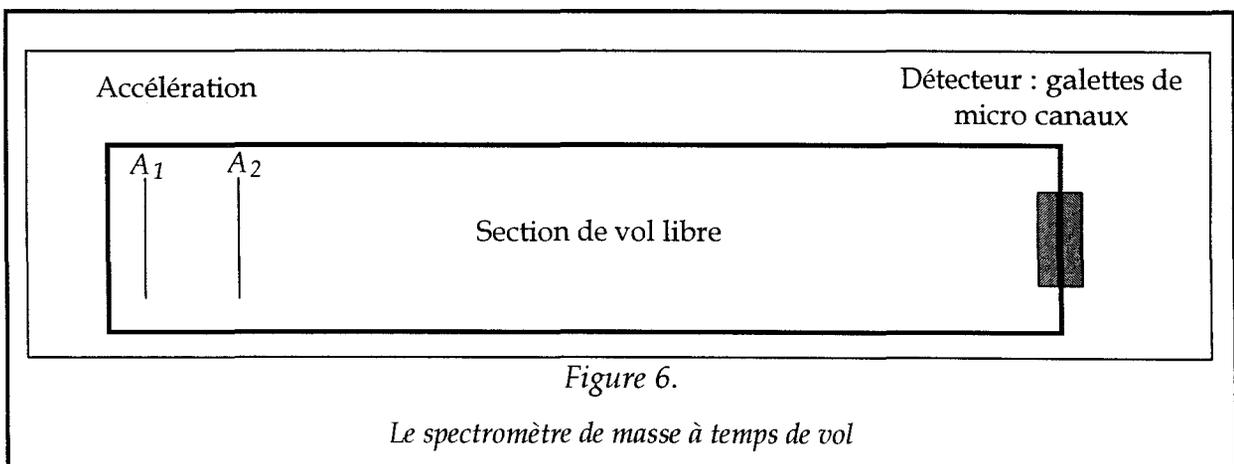


Figure 6.

Le spectromètre de masse à temps de vol

PHOTOGRAPHIE 1:

Vue générale du spectromètre de masse à temps de vol

Le paramètre essentiel du spectromètre de masse à temps de vol est le temps. Chaque étape doit se dérouler de façon synchrone afin de respecter l'organigramme type suivant :

- Les espèces neutres sont introduites et ionisées dans la zone A_1A_2 libre de tout champ électrique.
- Au temps $t_0 = 0$, une différence de potentiel est appliquée sous forme d'une impulsion électrique entre A_1 et A_2 . Les ions sont donc accélérés vers la zone de vol libre. En sortie de la source d'ionisation, ils ont tous acquis la même énergie cinétique.
- Les ions se séparent dans la section de vol libre de tout champ, les plus légers voyageant plus vite que les plus lourds.
- Le système de détection enregistre les arrivées successives des ions de différentes masses et délivre un spectre temporel.
- Un étalonnage du spectre temporel permet de retrouver le spectre de masse.

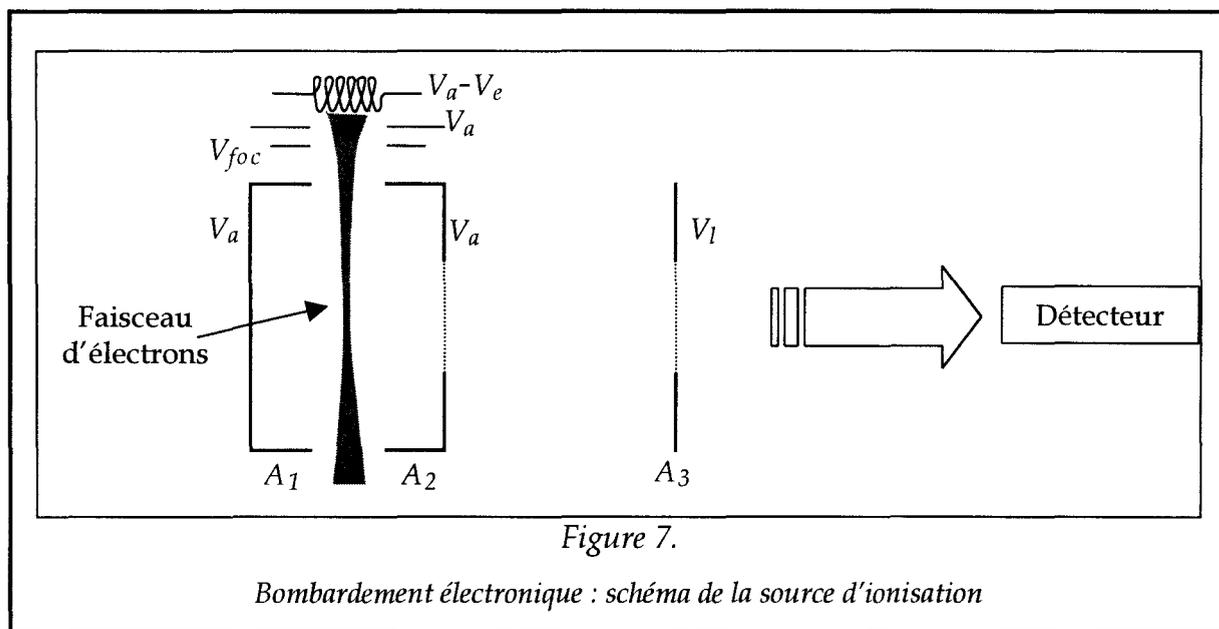
II.1 La source d'ionisation

L'ionisation constitue la première étape d'une analyse par spectrométrie de masse. Elle a lieu dans la source, entre les plaques accélératrices. Plusieurs techniques ont déjà été décrites (paragraphe I.2.b), mais les plus utilisées dans le cadre de ce travail ont été le bombardement électronique et la photo-ionisation laser.

II.1.a Le bombardement électronique

Le canon à électrons que nous avons utilisé est classique (photographie 2 et figure 7). Un filament de tungstène, parcouru par un courant électrique (maximum 1 A) émet des électrons. Ceux-ci sont accélérés entre le filament (porté à un potentiel négatif V_e variant de -10 à -120 Volt) et une plaque percée d'une fente reliée à la masse. C'est cette différence de potentiel qui apporte leur énergie aux électrons. Le faisceau électronique est

focalisé au milieu de la zone d'accélération en traversant une seconde fente dont le potentiel négatif peut varier jusqu'à -120 Volt. L'ionisation des espèces neutres est provoquée par collisions avec ce faisceau d'électrons énergétiques.



Cette source produit des ions de façon continue alors que le spectromètre de masse à temps de vol impose un fonctionnement par impulsions. En effet, les ions rapides d'une séquence d'analyse ne doivent pas rattraper les ions lents de la séquence précédente. Par ailleurs, la mesure du temps de vol d'un ion n'est possible que si l'on sait précisément à quel moment il a été ionisé, autrement dit il faut connaître t_0 . L'ionisation doit donc être impérativement discontinue. Pour cette raison, une impulsion électrique est appliquée sur l'électrode A_2 .

Principe de l'impulsion électrique

La source du spectromètre est en fait constituée de trois électrodes de façon à former une zone d'extraction et une zone d'accélération bien distinctes. La première est comprise entre la plaque A_1 et la grille A_2 , la seconde entre les grilles A_2 et A_3 .

Initialement, le même potentiel accélérateur V_a (# 3 kV) est appliqué aux électrodes A_1 et A_2 , la troisième étant reliée à la masse. Ce potentiel de référence est également appliqué aux électrodes du canon à électrons. Le filament se retrouve ainsi porté

au potentiel de référence V_a diminué du potentiel d'accélération des électrons V_e . Dans cette situation, le faisceau d'électrons peut pénétrer entre A_1 et A_2 et ioniser le gaz présent dans cette zone (figure 7).

Une impulsion négative V_p de quelques centaines de volt est appliquée sur l'électrode A_2 après un délai de quelques microsecondes. Cette impulsion provoque d'une part l'arrêt de l'ionisation car les électrons subissent un champ répulsif entre A_1 et A_2 , et d'autre part l'éjection des ions vers la zone d'accélération comprise entre les électrodes A_2 et A_3 (figure 8).

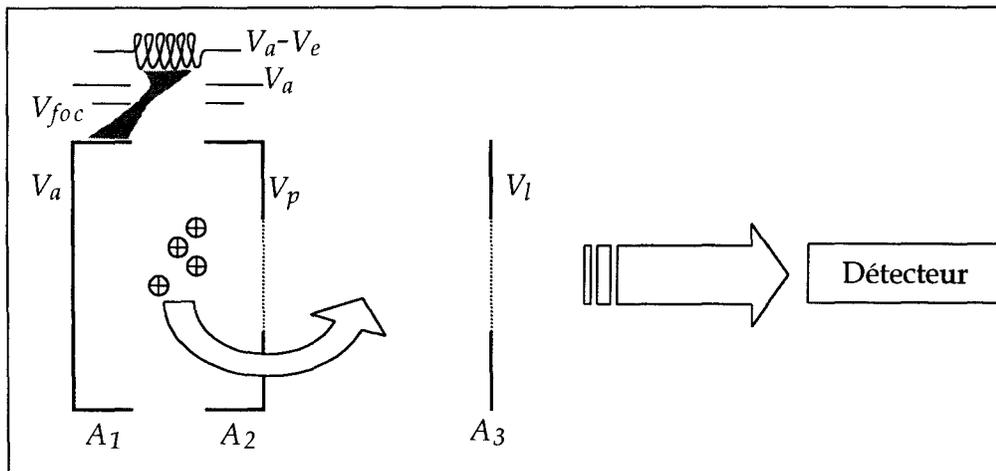


Figure 8.

Bombardement électronique : éjection des ions.

PHOTOGRAPHIE 2 :

Le canon à électrons

II.1.b Les lasers

Le faisceau d'un laser à impulsions est focalisé au milieu de la zone d'extraction, entre A_1 et A_2 . L'espèce neutre, atomique ou moléculaire, absorbe simultanément n photons qui fournissent une énergie supérieure au potentiel d'ionisation de l'espèce. Dans ce cas, l'efficacité d'ionisation décroît avec le nombre de photons absorbés. Ce processus prend le nom d'ionisation multiphotonique (Multi Photon Ionisation, MPI). S'il existe dans ce chemin vers l'ionisation une transition résonante, le processus se divise en deux étapes. Dans un premier temps, l'espèce passe de l'état fondamental E_0 à l'état excité E_1 en absorbant n photons résonants. A partir de E_1 , m nouveaux photons sont absorbés pour parvenir au continuum d'ionisation. Dans ce cas le rendement d'ionisation est nettement supérieur, le processus prend le nom d'ionisation multiphotonique résonante (Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation, REMPI). On parle de mécanisme $(n+m)$ pour préciser le nombre de photons participant à chaque étape.

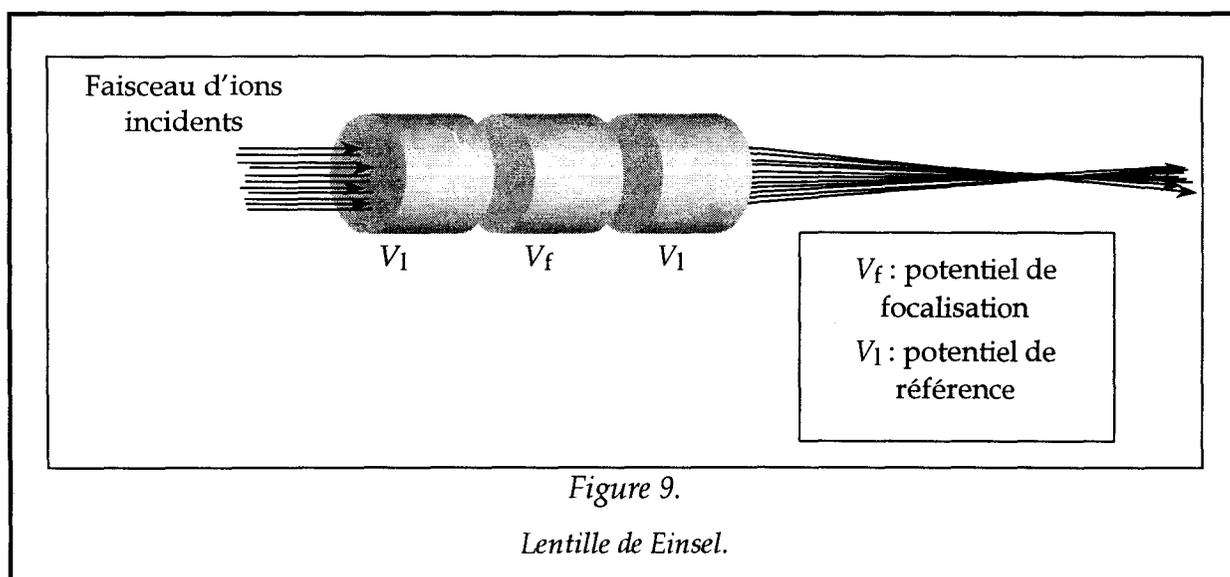
Le fonctionnement de la source est identique pour les deux types d'ionisation utilisées. Cependant, la durée de l'impulsion laser étant très faible devant le temps de séjour d'un ion dans la zone d'extraction (10 ns comparé à 1 μ s typiquement, voir annexe 1), il est possible d'appliquer constamment le champ extracteur sur l'électrode A_2 .

II.2 La section de vol libre.

C'est la partie dans laquelle les ions se séparent selon leur masse apparente (photographie 1). Cela en fait la zone la plus volumineuse du spectromètre (longue de 1 m). Elle est délimitée par la grille A_3 , dernière électrode de la source et par la grille G , située juste devant le détecteur. Le même potentiel de référence V_L est appliqué à ces deux électrodes pour qu'il n'y ait aucun champ électrique dans la section de vol libre (sous-entendu de tout champ). Une feuille métallique, le « liner », E_L reliée aussi au potentiel V_L fait office de revêtement intérieur qui tapisse la surface interne de l'enceinte du spectromètre. Cette

enveloppe assure l'homogénéité du champ dans la zone de vol et évite tout effet de bord au voisinage des parois du spectromètre.

Les trajectoires des ions accélérés vers le détecteur ne sont pas parallèles en raison de la distribution initiale de vitesse lors de leur formation. Même si la divergence est faible, la distance importante entre la source et le détecteur (1 m) peut entraîner une perte d'ions. Une lentille électrostatique de type Einsel [27] est donc intercalée sur le passage du faisceau. Elle est constituée d'un ensemble de trois électrodes cylindriques sans grille (figure 9) dont la première et la dernière sont portées au même potentiel : le potentiel de vol (V_1).



Le potentiel de focalisation est appliqué sur l'électrode centrale. Comme les deux potentiels extrêmes sont identiques, la lentille ne modifie pas l'énergie des ions qui la traversent ; par contre, le champ créé entre l'électrode centrale et les deux électrodes extrêmes modifie leur trajectoire pour les focaliser sur le détecteur. La distance focale de cette lentille est donc ajustable par l'intermédiaire du potentiel de focalisation V_f .

II.3 La détection

II.3.a Le détecteur

La détection des ions est assurée par deux galettes de micro canaux (Galiléo MCP-18P) montées en chevron [28]. Une galette est un disque de 18 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur environ. Ce disque est percé d'une multitude de capillaires, les micros canaux, orientés selon une direction faisant un angle α ($\approx 10^\circ$) avec la normale à la surface de la galette (figure 10) et d'un diamètre de quelques microns environ.

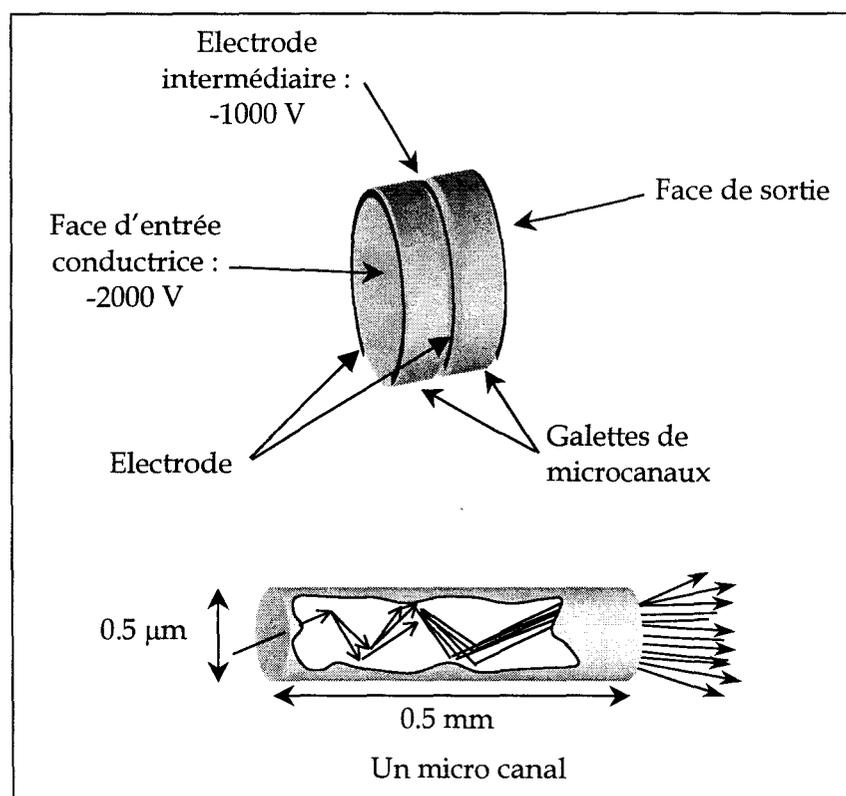


Figure 10.

Détecteur : galettes de micro canaux.

Le revêtement intérieur de ces canaux est un oxyde de silicium caractérisé par sa forte émission secondaire. Cette propriété définit la capacité d'un matériau à émettre des électrons quand une particule heurte sa surface. Les faces d'entrée et de sortie de la galette sont quant à elles recouvertes d'une couche d'oxyde de magnésium qui assure la conductivité électrique de la face. Lorsqu'un ion percute la face d'entrée du détecteur, les

électrons arrachés à la couche d'oxyde tapissant les canaux sont accélérés par la différence de potentiel appliquée de part et d'autre de la galette (figure 10). L'inclinaison des canaux par rapport à la direction normale à la galette, augmente la surface apparente vue par les électrons durant leur déplacement ; la fréquence des collisions avec la paroi devient ainsi suffisante pour permettre une amplification du signal ionique initial. Chaque galette permet d'obtenir un gain d'environ 10^3 . Les deux galettes qui forment le détecteur sont placées l'une derrière l'autre de façon à obtenir un gain de 10^6 . C'est le montage en chevron. La tension appliquée à cet ensemble est d'environ 1000V par galette ce qui porte la face d'entrée du détecteur à -2000V. La grille G, portée au potentiel de vol V_L sépare la section de vol libre du détecteur et garantit l'absence de champ électrique dans la zone de vol.

Comme V_L est généralement porté à 0 V, cette grille crée une différence de potentiel avec la face d'entrée du détecteur ce qui permet d'accélérer les ions sur une très courte distance pour leur redonner, juste avant la collision sur le détecteur, un surplus d'énergie cinétique qui favorise le rendement de conversion.

Finalement, les électrons sont collectés par une anode fermée sur une impédance 50Ω et le signal est dirigé vers le système d'acquisition.

II.3.b Le système d'acquisition

Le système d'acquisition permet d'enregistrer les signaux délivrés par le détecteur. La fréquence d'acquisition doit être suffisamment élevée par rapport à la largeur d'un pic ou à l'écart temporel entre deux pics adjacents afin d'éviter une perte de résolution au niveau du spectre de masse. Deux systèmes peuvent être utilisés.

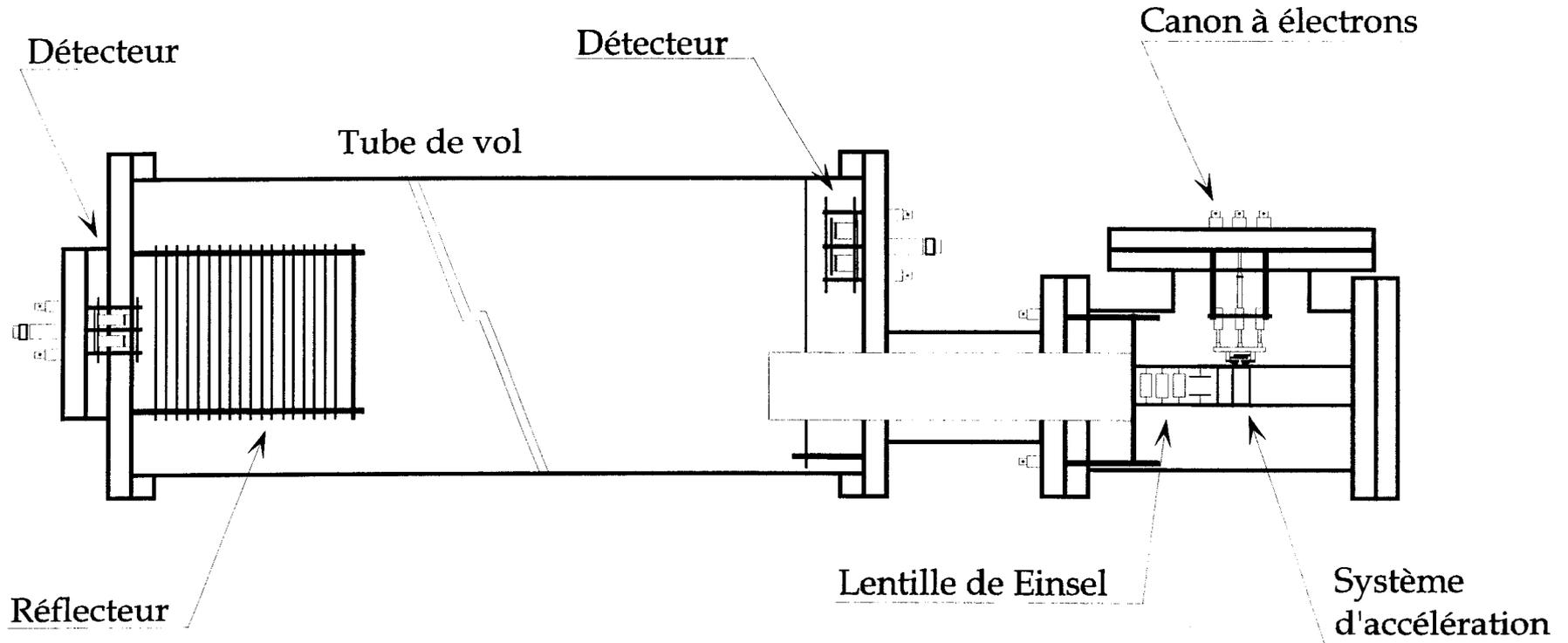
1) L'oscilloscope numérique

L'oscilloscope utilisé est un LECROY 9350AM qui permet de convertir le signal sur 8 bits à une fréquence de 1G échantillons/seconde avec une profondeur mémoire de 500 kpoints (ou pendant un temps d'acquisition de 500 ms). Les pics les plus résolus que

nous attendons ont une largeur de l'ordre de 10 ns (la durée de l'impulsion laser), ils seront donc numérisés par 10 points. Outre la vitesse d'échantillonnage, l'intérêt de ce système d'acquisition est la possibilité qu'il offre d'effectuer facilement la moyenne de plusieurs acquisitions. Cependant, dans le cas de l'analyse de faibles concentrations, le signal n'est pas présent à chaque cycle d'ionisation/détection. L'opération de moyenne n'améliore donc plus le rapport signal sur bruit. L'enjeu de l'analyse de faibles concentrations de matière n'est donc plus la détection de faibles signaux mais la détection de signaux peu fréquents ! Un système de comptage est alors utilisé.

2) Le système de comptage

Nous utilisons un analyseur multicanal (Stanford Research System SR430) dont l'échelle des temps est divisée en x canaux d'une durée réglable Δt_{ech} (variant de 5 ns à 10 ms). Le système crédite d'un événement un canal Δt_{ech} si, pendant cette période de temps, le signal d'entrée dépasse un seuil discriminant (jusqu'à 300 mV). Le canal suivant est ensuite sondé et l'opération se renouvelle jusqu'à ce que la fenêtre d'exploration préprogrammée soit entièrement parcourue. La séquence d'acquisition est répétée plusieurs fois et les acquisitions s'additionnent les unes aux autres, le signal ne peut alors qu'augmenter même si le pic d'un ion minoritaire n'est pas présent à chaque cycle. Le rapport signal/bruit du spectre obtenu dans ces conditions est excellent. Ce système d'acquisition s'avère adéquat dès lors que la fréquence d'acquisition est élevée. Son inconvénient majeur est qu'il n'incrémente le canal que d'une unité quel que soit le nombre d'ions arrivant sur le détecteur pendant Δt_{ech} considéré. Les ions minoritaires peuvent donc être favorisés par rapport aux ions abondants.



III LA RESOLUTION

La résolution définit la capacité d'un spectromètre à distinguer les réponses fournies par deux ions de masse très voisine. Pour deux pics de même intensité et se recouvrant de 10% de leur hauteur à leur base (figure 11), le pouvoir de résolution est défini par la relation :

$$R = \frac{M}{\Delta M} \quad (I.5)$$

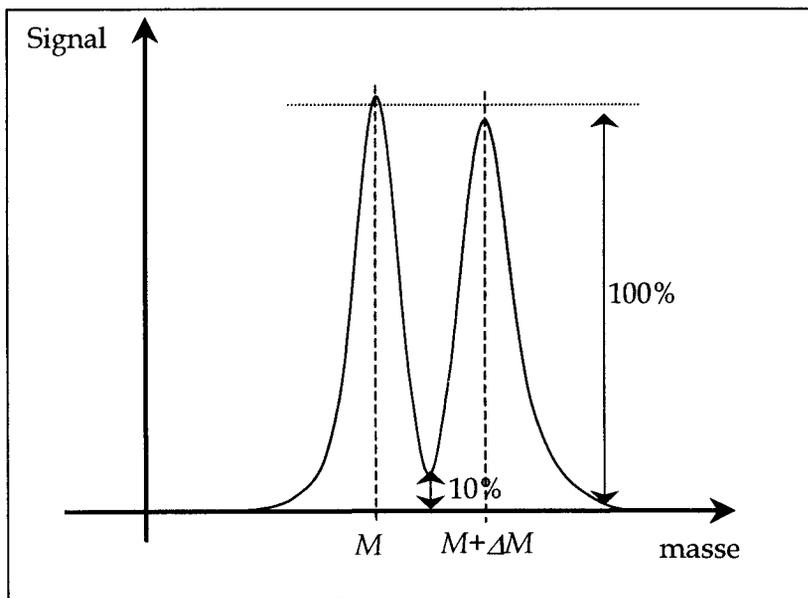


Figure 11.

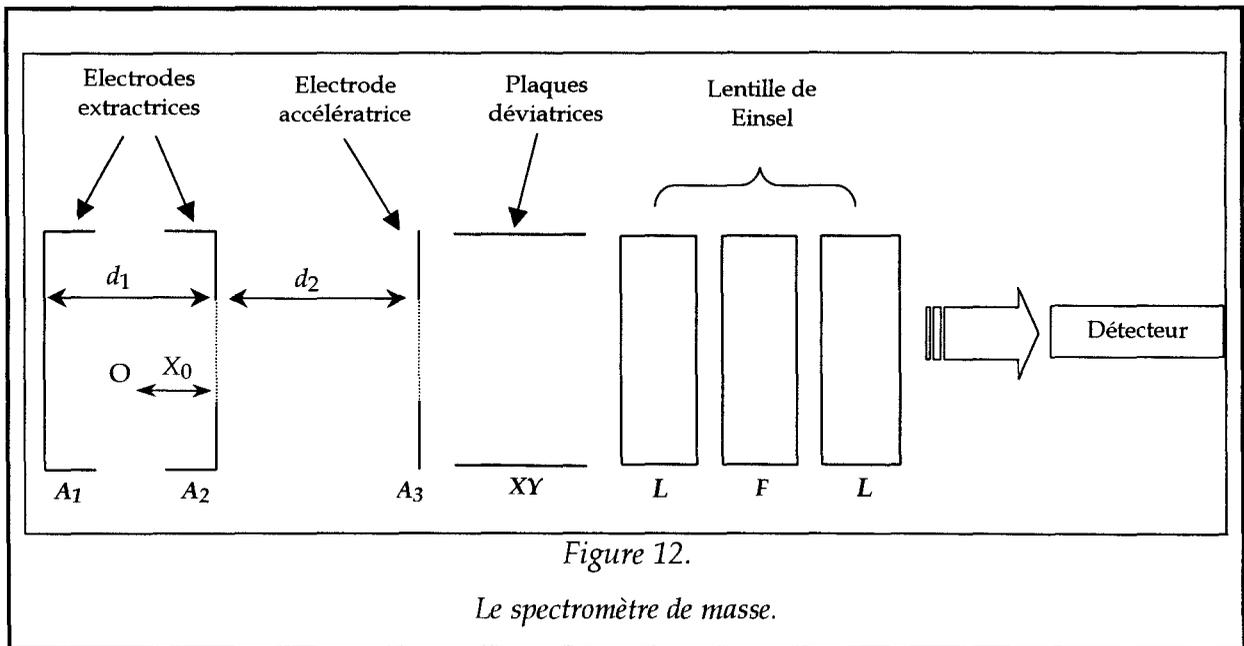
Le pouvoir de résolution.

Une autre définition de la résolution peut être établie en raisonnant sur la variable temps. Les dimensions du spectromètre imposent que les ions passent la majeure partie de leur temps de vol à se séparer dans la section de vol libre. Les ions y pénètrent tous avec la même énergie cinétique, le temps de vol d'un ion est donc proportionnel à la racine carrée de sa masse. L'intervalle de temps qui sépare deux masses M et M+1 est donc d'autant plus court que M est grand. Comme l'impulsion électrique générée lorsqu'un ion percute le

détecteur est d'une durée finie, il existe une masse au-delà de laquelle il devient impossible de distinguer les réponses des ions de masses supérieures. Cette masse limite est appelée résolution. La définition précédente laisse entendre que le pouvoir séparateur d'un spectromètre n'est limité que par le temps de réponse du détecteur. Ce point de vue est vrai à condition de supposer que tous les ions de même masse apparente m/q arrivent sur le détecteur exactement au même instant, ce qui n'est jamais le cas dans la pratique [29-31].

III.1 Les facteurs affectant la résolution

Afin de déterminer les paramètres qui influencent la résolution, nous allons calculer le temps de vol des ions en fonction de leur masse apparente. Les notations sont définies à la figure 12 et seuls les principaux résultats seront présentés (le détail des calculs est donné en annexe 2).



La zone d'extraction est composée d'une plaque de répulsion A_1 et d'une grille d'extraction A_2 . La distance entre ces électrodes est d_1 et le champ électrique appliqué E_1 . Une deuxième grille A_3 , définie avec A_2 la zone d'accélération, de longueur d_2 et de champ accélérateur E_2 . Les grilles sont supposées parfaitement planes, avec une transmission de l'ordre de 80% et sans effets de bord. Dans ce cas, les champs E_1 et E_2 sont

parfaitement homogènes. Cette situation est alors idéale pour montrer que les deux facteurs qui limitent le plus la résolution sont les distributions initiales de position et de vitesse des ions dans la zone d'extraction.

Dans ce modèle, un atome ou une molécule de masse m et de charge q , ayant une composante de vitesse v_0 selon l'axe x est ionisé à une distance x_0 de la grille A_2 , au point O . Le temps de vol total d'un ion est la somme des temps passés dans chaque zone du spectromètre. Dans la zone d'extraction, les ions subissent une accélération a_1 qui leur confère une vitesse v_1 au niveau de l'électrode A_2 . t_1 représente le temps passé dans cette zone :

$$t_1 = \frac{(v_1 - v_0)}{a_1} \quad (I.6)$$

L'ion pénètre ensuite dans la zone d'accélération A_2A_3 où il subit le champ E_2 sur toute la longueur d_2 pour acquérir la vitesse v_2 au sortir de cette zone. t_2 représente le temps passé dans la zone d'accélération :

$$t_2 = \frac{(v_2 - v_1)}{a_2} \quad (I.7)$$

Il arrive enfin dans la section de vol où il n'est soumis à aucun champ électrique. Le temps de présence t_3 dans cette zone de longueur L est :

$$t_3 = \frac{L}{v_2} \quad (I.8)$$

Finalement, T est le temps de vol total d'un ion de masse m et de charge q , formé à la position x_0 avec une vitesse initiale v_0 selon l'axe x du spectromètre :

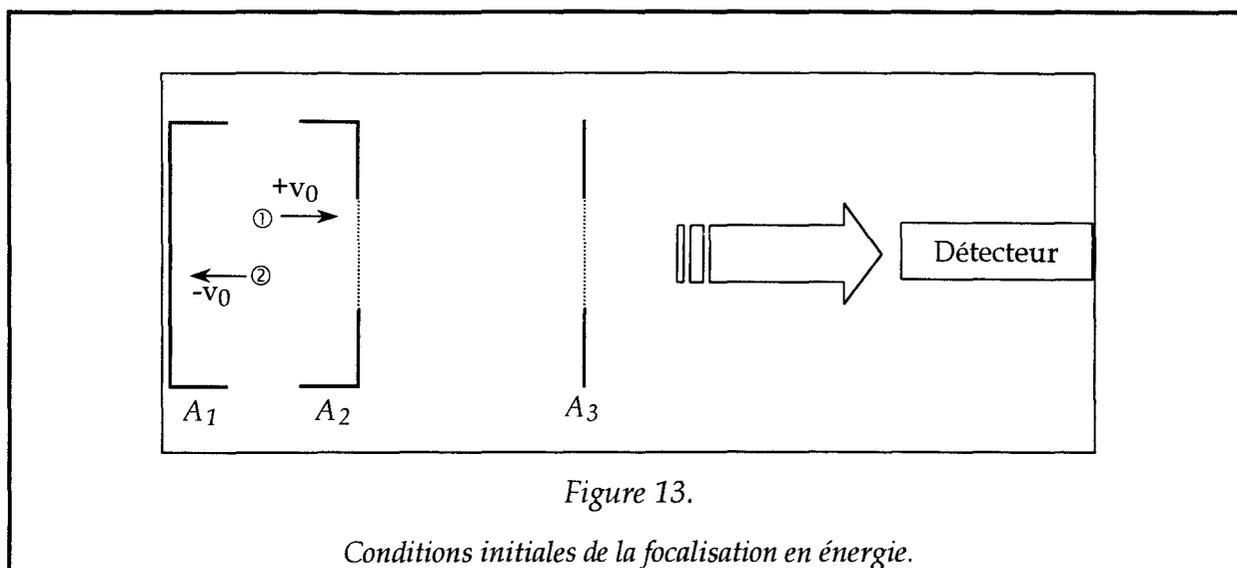
$$T = t_1 + t_2 + t_3 \quad (I.9)$$

On peut alors exprimer ce temps de vol total en fonction des seuls paramètres physiques du spectromètre à savoir les potentiels appliqués, les distances entre électrodes et les conditions initiales de position et de vitesse de l'ion :

$$\begin{aligned}
 T(x_0, v_0) = & \frac{m}{qE_1} \left(\sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + v_0^2} - v_0 \right) \\
 & + \frac{m}{qE_2} \left(\sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + \frac{2qE_2}{m} d_2 + v_0^2} - \sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + v_0^2} \right) \\
 & + \frac{L}{\sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + v_0^2}}
 \end{aligned} \tag{I.10}$$

Le temps T dépend non seulement des coordonnées initiales des ions mais aussi de leur vitesse initiale selon l'axe x . Les distributions spatiales et énergétiques des espèces apparaissent ainsi comme des paramètres susceptibles de dégrader la résolution théorique à l'image des deux scénarios suivants. Deux ions ① et ② de même masse apparente m_a sans vitesse initiale ($v_0^1 = v_0^2 = 0$), mais formés dans la zone d'extraction en deux sites différents ($x_0^1 \neq x_0^2$) ont un temps de vol différent ce qui tend à élargir le pic de masse correspondant à m_a . La résolution s'en trouve donc affectée. De la même façon, les deux ions ① et ② formés dans la zone d'extraction à la même position initiale ($x_0^1 = x_0^2$) mais avec des vitesses selon x différentes ($v_0^1 \neq v_0^2$) ont également des temps d'arrivée sur le détecteur différents. La résolution est donc encore diminuée.

La situation extrême qui dégrade le plus la résolution est atteinte lorsque les deux ions de même masse apparente ont des vitesses égales en norme mais de sens opposé ($v_0^1 = -v_0^2$). Il est alors possible de calculer l'écart $\Delta T_{\Delta v}$ temporel d'arrivée des ions sur le détecteur. La figure 13 résume les conditions initiales des deux ions ① et ②.



Les détails du calcul sont donnés en annexe 3. Le principe du raisonnement est le suivant : l'ion ② aura les mêmes caractéristiques initiales (vitesse et position) que l'ion ① quand il aura effectué demi-tour sous l'action du champ E_1 et sera revenu à la position x_0 . Le temps de vol depuis x_0 est alors commun à ① et à ②. L'écart $\Delta T_{\Delta v}$ est donc le temps nécessaire à ② pour faire demi-tour et revenir en x_0 .

Sous l'effet du champ E_1 , ② va ralentir, sa vitesse va s'annuler, il va changer de sens et enfin accélérer pour atteindre une vitesse de v_0 en x_0 . L'écart recherché est alors le double du temps nécessaire à ② pour passer d'une vitesse v_0 à une vitesse nulle. $\Delta T_{\Delta v}$ est appelé temps de retournement.

$$\Delta T_{\Delta v} = \frac{2mv_0}{qE_1} \quad (I.11)$$

La diminution de résolution sera d'autant plus faible que la masse m de l'ion concerné sera petite et que le champ extracteur E_1 sera élevé.

Le temps de retournement lié à la distribution de vitesse initiale dans la zone d'extraction constitue une sérieuse cause de dégradation de la résolution : les ions sont créés à partir d'espèces neutres présentes sous une phase gazeuse qui suit une distribution de Maxwell-Boltzmann. Deux ions de masse 100 uma mono chargés, extraits avec un champ de 300 V.cm^{-1} présentent à température ambiante (300 K) un temps de retournement :

$$\Delta T \approx 20\text{ns}$$

D'autres facteurs d'origine physique de moindre importance peuvent également contribuer à la limitation de la résolution :

- Les effets de charge d'espace par exemple se produisent lorsque la densité volumique de charges devient suffisamment importante pour qu'elles se repoussent les unes les autres. Ces effets tendent alors à augmenter la distribution initiale de vitesse et de position dont les conséquences ont déjà été examinées plus haut.

- Un soin particulier doit être apporté à la confection des grilles d'extraction, d'accélération... En effet, non seulement la non uniformité du champ électrique cause une dégradation de la résolution mais en plus, lorsque les ions traversent une grille, il peuvent être déviés. Cependant, Bergmann a montré que ce dernier effet était négligeable [32].

Tous ces facteurs conditionnent la résolution des spectromètres de masse à temps de vol qui est d'ailleurs longtemps resté le point faible de ce type de spectromètre. De nombreuses innovations ont donc été apportées afin de s'affranchir de cet inconvénient. En 1955, Wiley et McLaren ont montré que, sous les conditions développées dans le paragraphe suivant, l'effet néfaste des distributions initiales de vitesse et de position pouvait être atténué [19]. Plus tard, en 1973, Mamyrin a introduit le réflecteur qui a augmenté considérablement les performances du spectromètre [33].

III.2 Les solutions

Le terme « focalisation d'espace » s'applique lorsque les conditions pour lesquelles le temps de vol d'un ion ne dépend plus de sa position initiale dans la zone d'extraction sont satisfaites. La « focalisation énergétique » est quant à elle relative à la vitesse initiale des ions. Le temps de vol est maintenant exprimé en fonction des paramètres physiques de l'ion (m, q), du spectromètre ($L, E_1, E_2, d_2...$) et des conditions initiales d'ionisation (x_0, v_0) (équation I.10).

III.2.a la focalisation d'espace

Les détails du calcul sont donnés en annexe 3. Wiley et McLaren proposent d'étudier séparément les deux distributions initiales pour trouver les conditions de focalisation d'espace et énergétique. L'étude porte d'abord sur x_0 . Ils fixent donc $v_0 = 0$ dans l'équation (I.10) du temps de vol total d'un ion établie en annexe 2 :

$$T(x_0;0) = \frac{\sqrt{2a_1x_0}}{a_1} + \frac{\sqrt{2a_1x_0 + 2a_2d_2} - \sqrt{2a_1x_0}}{a_2} + \frac{L}{\sqrt{2a_1x_0 + 2a_2d_2}} \quad (\text{I.12})$$

Les conditions pour lesquelles la variation $\partial T(x_0;0)$ du temps de vol est minimum pour une variation ∂x_0 de position donnée se cherchent en résolvant l'équation :

$$\frac{\partial T(x_0;0)}{\partial x_0} = 0 \quad (\text{I.13})$$

La dérivée s'exprime par :

$$\frac{\partial T(x_0;0)}{\partial x_0} = \frac{1}{v_1} + \frac{a_1}{a_2} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) - \frac{La_1}{v_2^3} \quad (\text{I.14})$$

Pour des commodités de calcul le changement de variable suivant est réalisé :

$$k_0 = \frac{E_1x_0 + E_2d_2}{E_1x_0} \quad (\text{I.15})$$

pour finalement obtenir :

$$L = 2x_0k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d_2}{x_0} \frac{1}{k_0 + k_0^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (\text{I.16})$$

Cette expression représente la condition pour que le temps d'arrivée des ions de même masse apparente sur le détecteur ne dépende plus de leur coordonnée initiale de position. Trois propriétés essentielles peuvent être déduites de cette expression :

1. Aucun terme de masse n'intervient dans l'équation (I.16). Cela signifie que cette expression est universelle, qu'elle est valable pour tous les ions, quelle que soit leur masse apparente.
2. Les grandeurs physiques du spectromètre (L , x_0 , d_2 ...) étant fixées, la condition de focalisation d'espace porte uniquement sur k_0 , c'est-à-dire sur le rapport entre les champs E_1 et E_2 .
3. Les spectromètres de fabrication antérieure étaient constitués d'une unique zone d'accélération définie par deux électrodes. Dans ce cas, k_0 vaut 1 et d_2 vaut 0. La condition (I.16) devient purement géométrique et s'exprime de la façon suivante [19]:

$$\boxed{L = 2x_0} \quad (I.17)$$

L'innovation de Wiley et McLaren a consisté à ajouter une zone d'extraction distincte de la zone d'accélération

Conclusion :

Pour un spectromètre de masse à temps de vol possédant un étage extracteur distinct de l'étage accélérateur, il existe une condition qui rend le temps de vol de tous les ions, quelle que soit leur masse apparente, indépendant de leur position initiale dans la zone d'extraction. Cette focalisation d'espace est satisfaite pour un certain rapport $\frac{E_1}{E_2}$ des champs extracteur et accélérateur du spectromètre.

III.2.b La focalisation énergétique

Pour trouver les conditions de focalisation énergétique, Wiley et McLaren fixent x_0 =constante dans l'équation (I.10). En remplaçant v_1 et v_2 par leur valeur (annexe 2), le temps de vol devient :

$$T(v_0) = \frac{\sqrt{2a_1x_0 + v_0^2} - v_0}{a_1} + \frac{\sqrt{2a_1x_0 + 2a_2d_2 + v_0^2} - \sqrt{2a_1x_0 + v_0^2}}{a_2} + \frac{L}{\sqrt{2a_1x_0 + 2a_2d_2 + v_0^2}} \quad (\text{I.18})$$

Comme précédemment, ils déterminent les conditions pour lesquelles $\frac{\partial T(v_0)}{\partial v_0}$ est nulle et la condition de focalisation énergétique devient :

$$v_0 \left(\frac{1}{a_1 v_1} - \frac{1}{a_1 v_0} + \frac{1}{a_2 v_2} - \frac{1}{a_2 v_1} - \frac{L}{v_2^3} \right) = 0 \quad (\text{I.19})$$

Si la distribution initiale de vitesse des neutres au moment de leur ionisation est due à l'agitation thermique, elle suit une loi de Maxwell-Boltzmann. La vitesse moyenne est donc nulle, c'est la solution triviale de l'équation (I.19). Dans ce cas ($v_0 = 0$) l'équation n'a de sens que si le produit $a_1 v_0$ n'est pas nul, c'est à dire que si a_1 tend vers l'infini ! Ce résultat est d'ailleurs confirmé par le calcul de $\Delta T_{\Delta v}$ présenté au paragraphe III.1. $\Delta T_{\Delta v}$ représente l'intervalle de temps qui sépare 2 ions de même masse apparente, de même position initiale x_0 mais de vitesses initiales v_0 opposées :

$$\Delta T_{\Delta v} = \frac{2mv_0}{qE_1} \quad (\text{I.20})$$

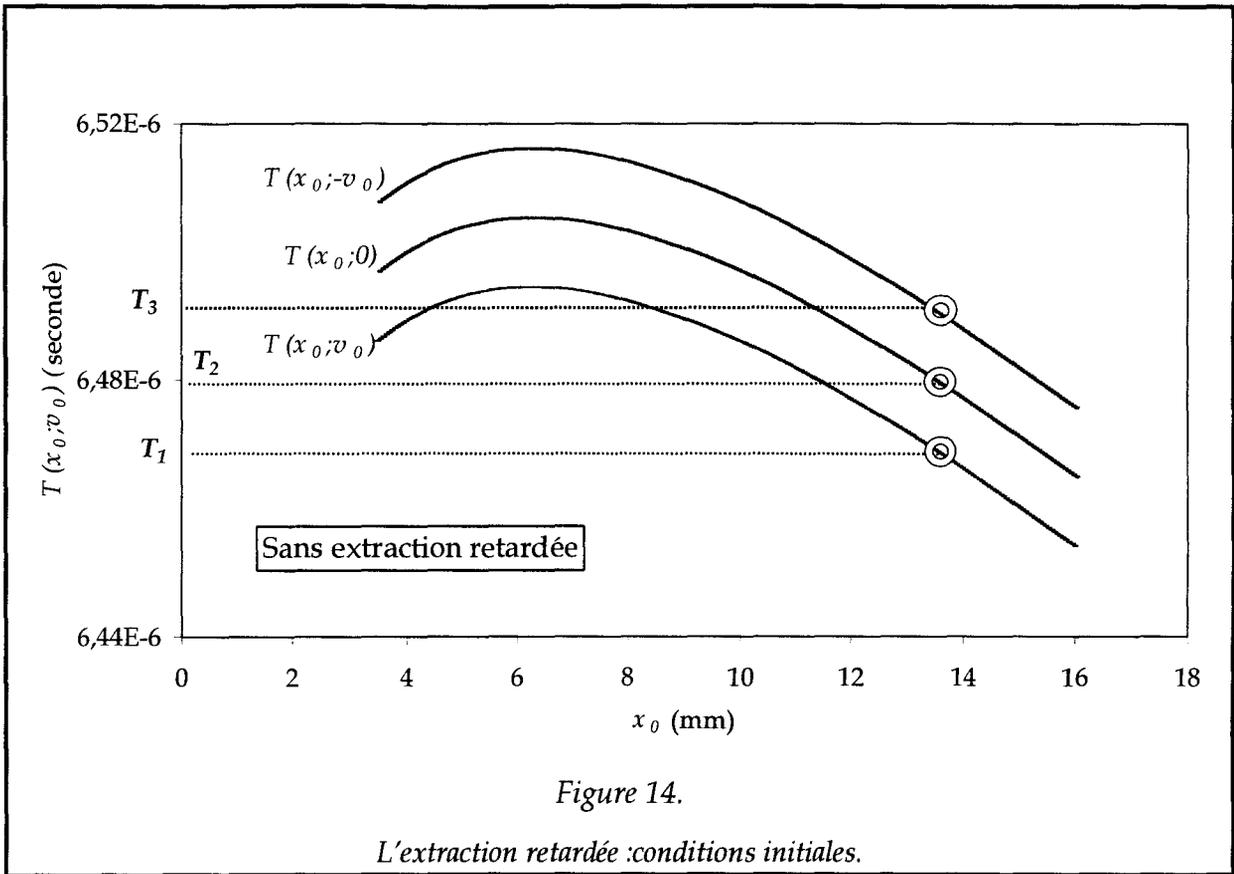
Contrairement à la condition de focalisation d'espace, cette condition n'est plus universelle car son efficacité (à champ extracteur constant) sera d'autant meilleure que la masse apparente de l'ion sera faible.

Conclusion :

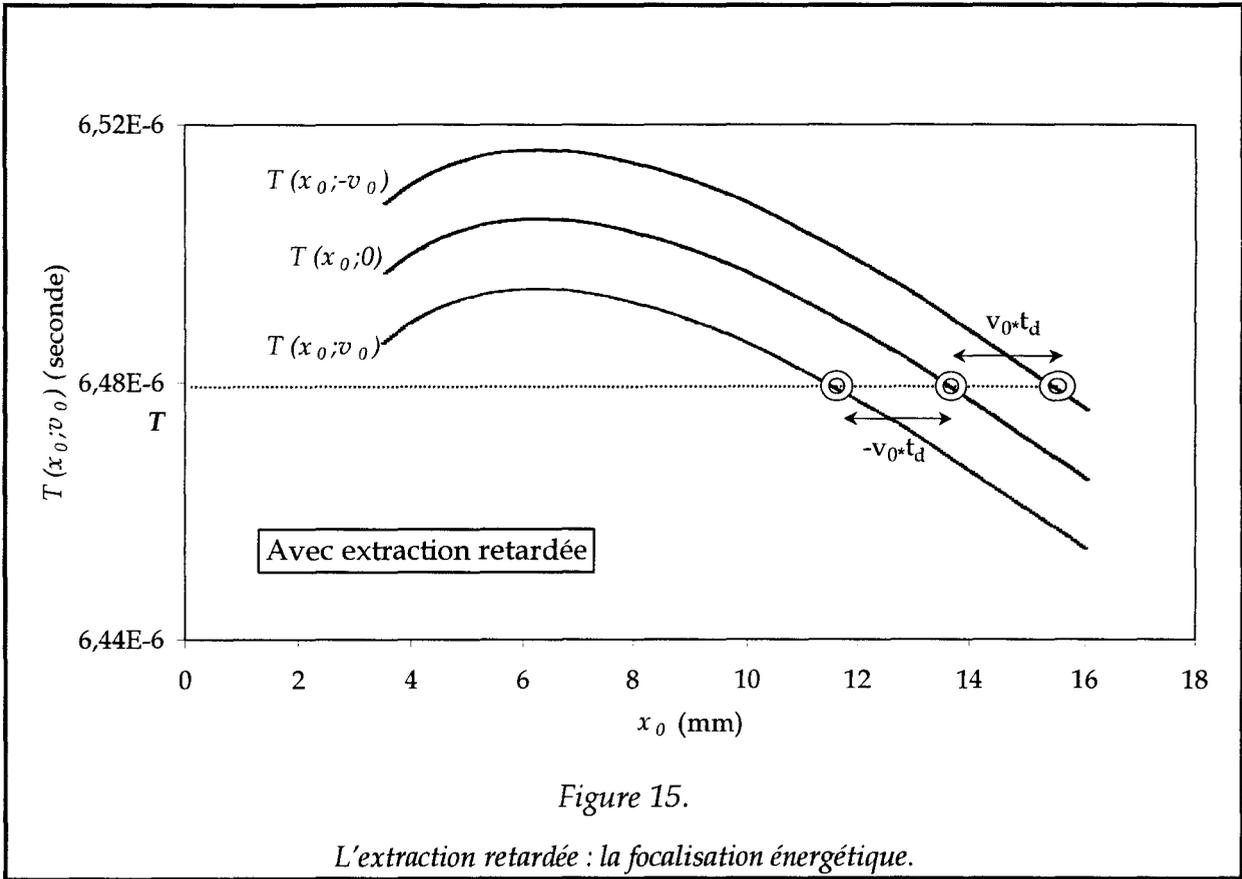
La diminution du pouvoir de résolution due à la distribution initiale de vitesse peut être limitée. La focalisation énergétique impose que le champ extracteur E_1 soit aussi intense que possible. Cette condition dépend de la masse des ions considérés et la focalisation énergétique sera très efficace pour les ions légers.

III.2.c L'extraction retardée

Wiley et McLaren proposent une innovation supplémentaire pour améliorer encore la focalisation énergétique, l'extraction retardée [19]. L'idée originale consiste à introduire un délai t_d entre l'ionisation et l'impulsion électrique qui accélère les ions. Une fois que les ions sont créés, ils peuvent migrer à l'intérieur de la zone d'extraction, chacun en fonction de sa vitesse, vers une nouvelle position initiale x_0 . Le problème de vitesse devient donc un problème de position dont le paragraphe III.2.a. a montré les solutions. La figure 14 illustre ce principe.



Le temps de vol est représenté en fonction de la coordonnée initiale de position x_0 . Trois situations sont décrites : l'ion ① a une vitesse v_0 dirigée vers le détecteur, c'est lui qui arrive le plus rapidement ; l'ion ② n'a pas de vitesse initiale et l'ion ③ a une vitesse v_0 dirigée à l'opposé du détecteur, c'est lui qui arrive le plus tard. La figure 14 montre que sans extraction retardée, les ions ont trois temps de vol différents, T_1 , T_2 , T_3 respectivement. En utilisant l'extraction retardée (figure 15) ils peuvent avoir le même temps de vol tous les trois. Pendant le délai t_d , les ions se déplacent chacun d'une longueur $v_0 t_d$. Cela les conduit à de nouveaux sites x_0 à partir desquels ils sont accélérés. La condition de focalisation d'espace étant satisfaite, les ions arrivent cette fois-ci avec le même temps de vol.



Le calcul de l'expression mathématique de t_d n'est pas simple. Cependant, la condition peut s'énoncer et s'écrire de la façon suivante : « la variation de temps de vol produit par l'extraction retardée doit compenser la différence de temps de vol entre deux ions de vitesse opposée »

$$\boxed{T(x_0;0) - T(x_0 - v_0 t_d; -v_0) = T(x_0;0) - T(x_0 + v_0 t_d; v_0) = T(x_0;v_0) - T(x_0;-v_0)} \quad (I.21)$$

Le second membre de l'équation (I.21) est donc le temps de retournement $\Delta T_{\Delta v}$. Cela signifie qu'il doit exister un terme de masse dans l'expression de t_d . La technique d'extraction retardée n'est donc pas universelle, le délai optimum dépend de la masse apparente des ions à focaliser. Son efficacité s'en trouve donc diminuée lors d'une analyse sur une grande gamme de masse (quantitative).

Les figures 14 et 15 montrent en outre très clairement que les deux conditions de focalisation d'espace et d'énergie sont ne peuvent pas être vérifiées

simultanément. Le temps de vol est indépendant de x_0 dans la région du sommet de la courbe alors que l'extraction retardée n'aura aucun effet si elle est utilisée dans ces conditions. Puisqu'il est impossible de satisfaire les deux conditions de focalisation simultanément, il faut donc trouver un compromis permettant d'obtenir une résolution optimale.

Conclusion :

La focalisation d'espace impose une condition qui porte exclusivement sur le rapport des champs extracteur et accélérateur (E_1 et E_2). La correction ne dépend pas de la masse apparente des ions, elle est universelle. La distribution initiale de position apparaît ainsi comme celle dont il est le plus facile de s'affranchir.

La focalisation énergétique peut être réalisée par l'utilisation soit d'un champ extracteur très intense, soit de la technique d'extraction retardée. Quoiqu'il en soit, ces conditions sont fonction de la masse apparente de l'ion considéré, la correction ne peut donc pas être appliquée efficacement à tous les ions simultanément.

Enfin, les conditions imposées par les deux focalisations sont contradictoires, il est impossible de les satisfaire toutes les deux simultanément. C'est pourquoi Mamyryn et al [33] proposent une innovation supplémentaire pour accroître davantage la résolution des spectromètres de masse à temps de vol : le réflecteur.

III.2.d Le réflecteur

Jusqu'à présent, nous avons considéré le cas d'un spectromètre linéaire, pour lequel le détecteur est situé à l'extrémité de la section de vol libre. Le spectromètre envisagé par Mamyryn est équipé d'un miroir électrostatique appelé réflecteur (photographie 3), situé à l'extrémité de la zone de vol qui réfléchit les ions dans la section de vol libre vers un second détecteur placé sous la source d'ionisation

PHOTOGRAPHIE 3 :

Le réflecteur

Un ensemble de 3 grilles forme là encore deux régions distinctes. Les potentiels V_{R1} et V_{R2} sont choisis de sorte que les ions incidents soient d'abord ralentis dans la zone D , avant d'être réfléchis dans la zone R . Le réflecteur étant placé à l'extrémité de la section de vol libre, les ions sont déjà séparés en masse lorsqu'ils y parviennent. L'étendue spatiale d'un paquet d'ions de même masse apparente est due aux distributions de vitesse et de position qui induisent de légers écarts dans les vitesses de vol. Les premiers ions du nuage à se présenter dans le réflecteur sont les plus énergétiques. Pour être réfléchis, ils doivent pénétrer plus profondément dans le champ répulsif que les ions moins énergétiques qui se présentent ensuite. Le temps de séjour d'un ion dans le réflecteur est donc proportionnel à sa vitesse. Un choix adéquat des champs E_d et E_r permet à la focalisation temporelle de se faire sur le détecteur [34].

Le deuxième avantage du réflecteur est l'augmentation de la distance source-détecteur, qui permet d'augmenter la résolution. En supposant que le temps de séjour d'un ion dans le spectromètre soit égal au temps de séjour dans la section de vol libre, le temps de vol peut s'écrire :

$$t = C \sqrt{m} \quad (I.22)$$

C est une constante.

La définition du pouvoir de résolution est donnée par l'équation au paragraphe III :

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} \quad (I.23)$$

Le temps de vol dans la section de vol libre vaut $t = \frac{L}{v}$ ou L représente la longueur totale de vol et v la vitesse des ions. L'équation (I.23) s'écrit alors :

$$R = \frac{L}{2t\Delta v} \quad (I.24)$$

Cet avantage est d'autant plus intéressant que la distance L augmente en laissant inchangé le volume du spectromètre, ce qui réduit considérablement les problèmes liés au vide (dégazage, débits, fuites...)

En revanche, le réflecteur ne pourra pas compenser l'écart de temps qui sépare deux ions de même masse ayant des vitesses initiales opposées puisqu'ils ont la même vitesse de vol (voir paragraphe III.1.).

III.3 Performances comparées des sources d'ionisation

Bien que les deux sources d'ionisation (canon à électrons et lasers) ne soient pas destinées aux mêmes applications, une comparaison de leurs caractéristiques permet de situer leur domaine d'application. Les critères de comparaison les plus pertinents sont la sélectivité, l'efficacité d'ionisation et la résolution produite sur le spectre de masse.

Sélectivité : Il suffit que l'énergie des électrons du canon soit supérieure au seuil d'ionisation des espèces présentes pour provoquer leur ionisation. Cette condition n'a pas de caractère sélectif, ce qui assure une analyse d'ensemble. En effet, le spectre de masse obtenu dans ces conditions est l'image complète de la composition du milieu à analyser. Le bombardement électronique permet donc de réaliser une analyse qualitative. En revanche, la détermination de concentrations à l'aide de cette technique d'ionisation est plus compliquée. Dans le cas d'une analyse atomique, si l'énergie des électrons incidents est supérieure aux potentiels d'ionisations multiples de l'atome, ce dernier apparaît dans le spectre à toutes les masses apparentes correspondantes. Dans le cas d'une molécule, il y a fragmentation si l'énergie du faisceau électronique est supérieure à son potentiel de dissociation. Là encore, tous les fragments ionisés apparaissent sur le spectre de masse et en compliquent l'interprétation. Une analyse quantitative est donc beaucoup plus difficile à réaliser avec le bombardement électronique comme source d'ionisation.

En ce qui concerne la photo-ionisation laser, il faut considérer le cas du laser résonant et le cas du laser non résonant. Un processus MPI (Ionisation MultiPhotonique) n'est pas plus sélectif que le bombardement électronique et assure la même approche qualitative. En revanche, le processus REMPI est très sélectif du fait de

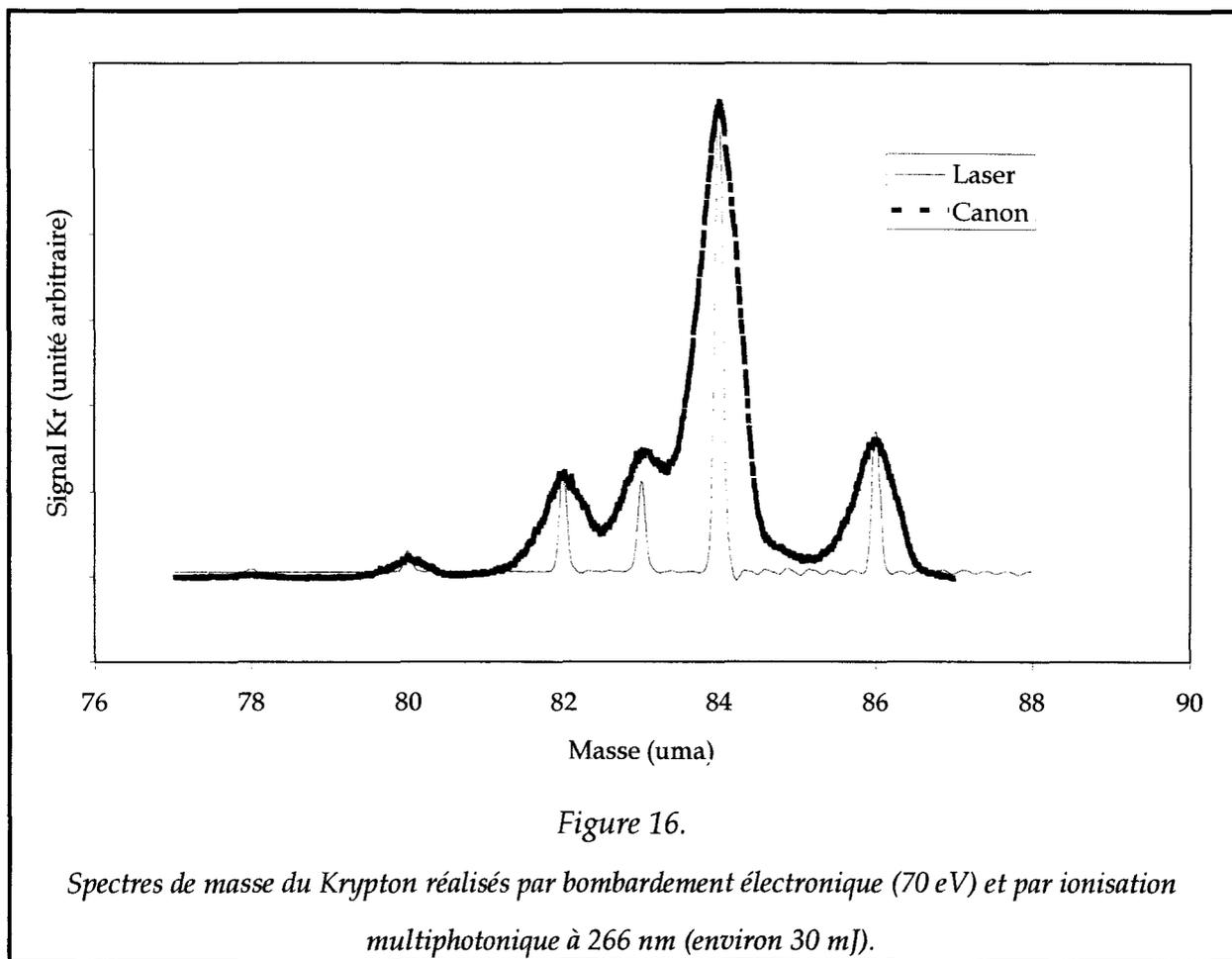
l'existence d'une transition résonante caractéristique de l'espèce atomique ou moléculaire étudiée. Cette caractéristique est indispensable pour permettre une approche quantitative. En effet, une seule espèce étant ionisée à la fois, il n'y a aucune interférence possible avec d'autres ions. Cela dispense des interprétations difficiles et des recouvrements célèbres : la contribution à la masse 28 peut être due par exemple à N_2^+ , CO^+ , Fe^{++} la masse 56 peut être attribuée à Fe^+ , CaO^+ , ArO^+ .

Le critère de sélectivité dépend donc fortement du type d'ionisation utilisée. Nous avons choisi d'équiper le spectromètre de toutes les techniques présentées ici pour avoir accès à une analyse complète. L'utilisation du bombardement électronique ou de la MPI donnent accès à une vue d'ensemble de la composition de l'échantillon et l'ionisation REMPI permet de s'intéresser à un élément en particulier, éventuellement pour en faire une analyse quantitative ou une étude spectroscopique comme cela est envisagé sur les chaînes carbonées [35].

Efficacité d'ionisation : Le rendement d'ionisation représente le nombre d'ions formés par rapport au nombre d'atomes susceptibles d'être ionisés. Dans le cas du bombardement électronique, l'efficacité d'ionisation dépend de l'énergie des électrons incidents. La section efficace d'ionisation présente un maximum vers 70 eV pour un grand nombre d'espèces [36]. A cette énergie, la fraction ionisée est estimée à 10^{-4} [37].

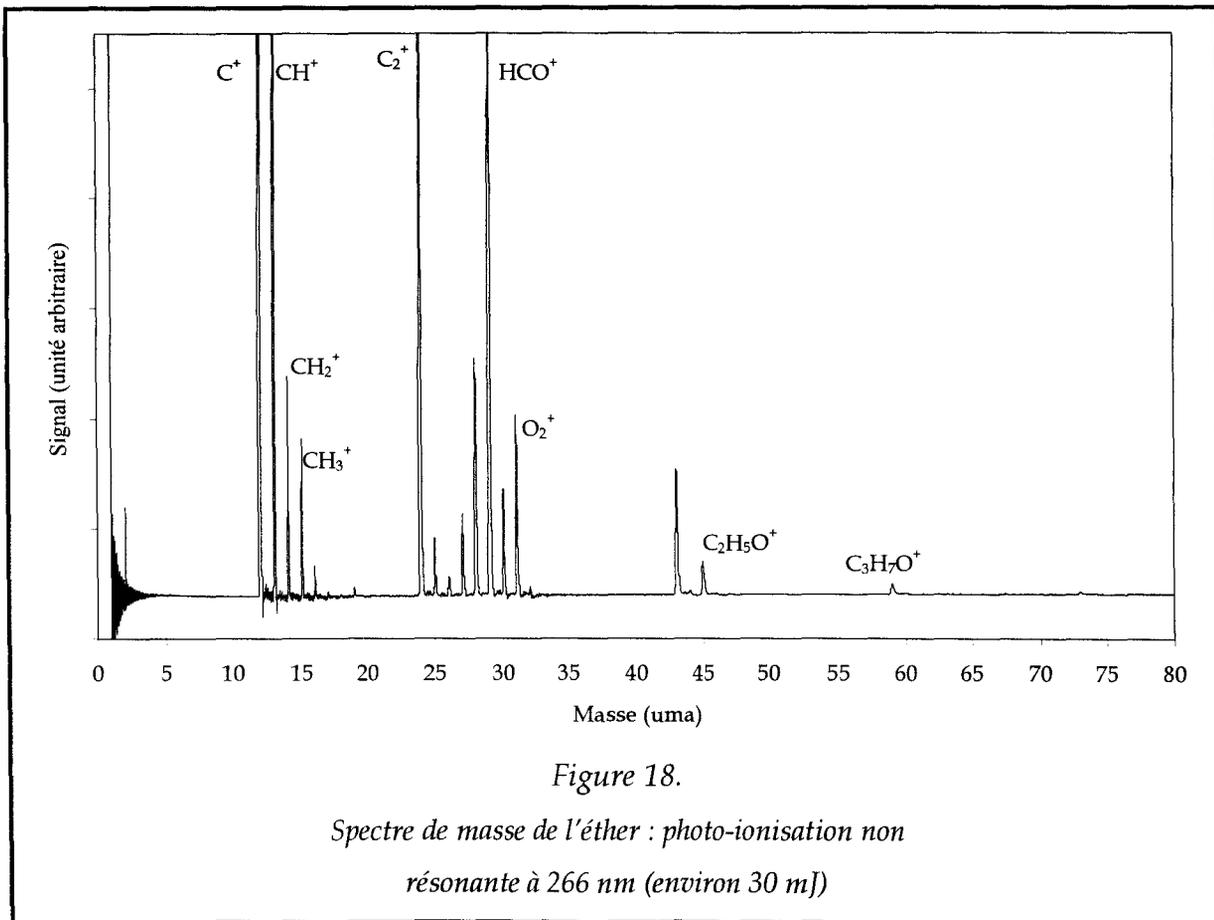
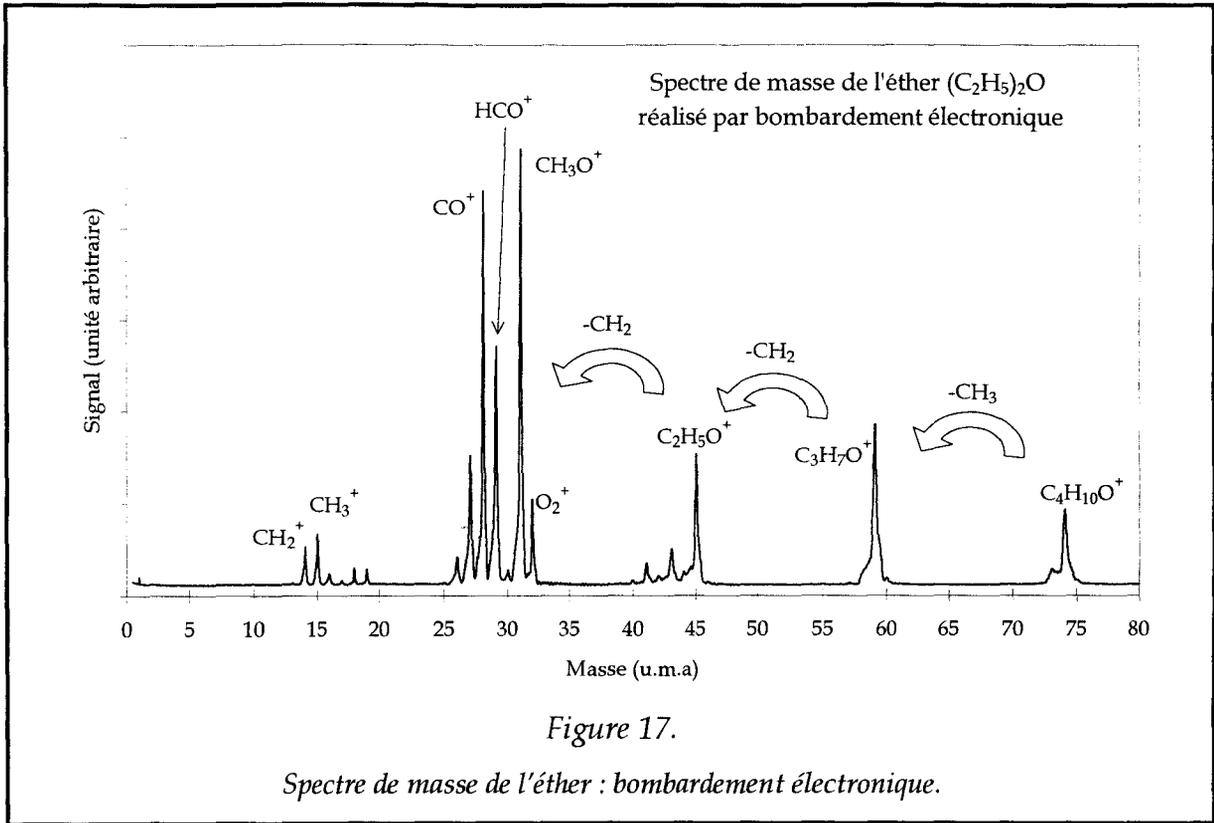
Dans le cas d'une ionisation du type REMPI, cette même fraction ionisée dépend de l'énergie contenue dans l'impulsion laser et de l'espèce atomique ou moléculaire. Pour des conditions expérimentales classiques (10 mJ, 10^9 W/cm²), elle est estimée à 25% [37].

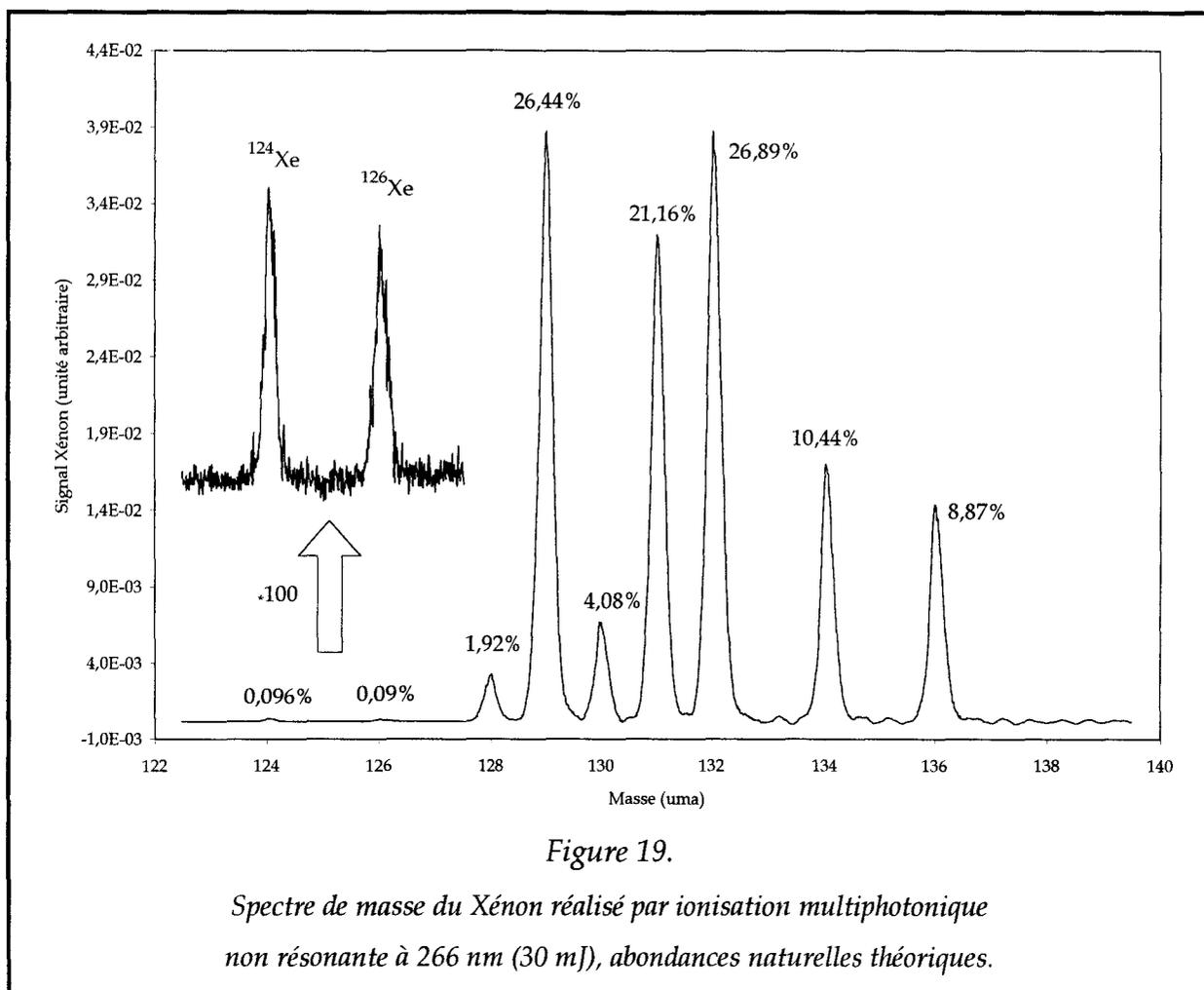
Résolution : La figure 16 présente le spectre de masse du Krypton obtenu à l'aide des deux types d'ionisation décrites précédemment. La comparaison met clairement en évidence la meilleure résolution dans le cas d'une ionisation laser : le volume d'ionisation, nettement plus localisé qu'avec une ionisation par bombardement électronique, permet d'obtenir des pics plus fins car les distributions initiales de position et de vitesse sont moins grandes.



Les figures 17 et 18 illustrent cette différence de résolution et mettent également en évidence les difficultés que présente une analyse quantitative : la fragmentation de l'espèce moléculaire (l'éther dans ce cas) peut être très importante, au point que même le pic moléculaire n'apparaisse pas dans le spectre de masse. Nous verrons dans le chapitre II que l'introduction d'une étape résonante dans le processus d'ionisation multiphotonique (REMPI) permet d'éviter l'inconvénient de la fragmentation, rendant possible une analyse moléculaire.

Enfin, la figure 19 présente le spectre de masse du Xénon obtenu par photo-ionisation non résonante à 266 nm. Nous retrouvons les rapports isotopiques avec une erreur maximale de 2%.





III.4 Conclusion

Le développement des spectromètres de masse à temps de vol, à des fins commerciales autant que pour des projets de recherche, a toujours été fortement lié aux innovations améliorant la résolution. Si il est assez simple d'étudier séparément les influences des deux facteurs principaux qui la limitent, il n'est en revanche pas aisé de considérer le problème dans son ensemble tant les interactions entre les distributions initiales de position et de vitesse sont fortes. Il apparaît cependant que, selon le type d'expériences envisagées, certaines solutions sont mieux adaptées que d'autres. L'ionisation laser par exemple produit un nuage d'ions beaucoup plus localisé que celui issu du bombardement électronique. La distribution spatiale des ions en sera d'autant plus limitée et la résolution nettement meilleure. La distribution de vitesse quant à elle peut être considérablement réduite lors de l'utilisation d'un jet supersonique. Dans ce cas, le réflecteur s'avère moins indispensable que lors de l'ionisation d'un gaz diffusant entre les plaques extractrices. Enfin, si les ions sont créés à partir d'une surface, comme lors d'un processus d'ablation laser par exemple, les distributions de position et de vitesse sont dirigées dans le demi-espace formé par la surface. L'utilisation combinée de la photo-ionisation laser et du réflecteur offre alors une résolution suffisante pour la détermination de la composition élémentaire des solides.

Cette première partie a décrit de façon qualitative les aspects fondamentaux du spectromètre de masse à temps de vol. Les deux suivantes seront davantage orientées sur des applications expérimentales. L'une d'elles s'est déroulée au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3) dans le cadre d'une coopération au sein du CERLA et la seconde concerne l'analyse d'échantillons solides sous vide.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] D.M. Lubman. *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, New-York (1990).
- [2] S. Guizard, D. Chapoulard, M. Horani, D. Gauyacq, *Appl. Phys.*, **B48**, 471 (1989).
- [3] T.A. Cool, dans [1] page 446.
- [4] K.R. Hess, W.W. Harrison dans [1] page 205.
- [5] F.E. Lichte, *Anal. Chem.*, **67**, 2479 (1995).
- [6] R.W. Odom, B. Schueler, dans [1] page 103.
- [7] I.S. Borthwick, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, R. Zheng, M. Campbell, *Spectrochim. Acta B*, **51**, 127 (1996).
- [8] D.M Lubman, L. Li, dans [1] page 353.
- [9] B. Dubreuil, T. Gibert, M.F. Barthe, J.L. Debrun, *Lasers in Engineering*, **1**, 283 (1993).
- [10] M.G. Payne, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 2433 (1994).
- [11] E. Constantin, *Spectrométrie de masse*, Ed technique & documentation, Paris (1996), page 22.
- [12] A.G. Harrison, *Chemical Ionisation Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton, (1983).
- [13] M. Yamashita, J.B. Fenn, *Phys. Chem.*, **88**, 4451 (1988).
- [14] M. Yamashita, J.B. Fenn, *Phys. Chem.*, **88**, 4671 (1988).
- [15] R.D. Smith, *Anal. Chem.*, **62**, 882 (1990).
- [16] E. De Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, *Spectrométrie de masse*, Ed Masson, Paris, (1994).

- [17] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process*, **53**, 78, (1987).
- [18] R.G. Wilson, F.A. Stevie, S.L. Chryssoulis, R.B. Irwin, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 2415 (1994).
- [19] W.C. Wiley, I.H. Mc Laren, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 1150 (1955).
- [20] H. Steinwedel, N. Paul, *Z.Naturforsch*, **8a**, 448 (1953).
- [21] R. March, R. Hugues, *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Wiley Ed, New-York (1989).
- [22] Référence [16], page 45.
- [23] P. Arrowsmith, dans référence [1] page 197.
- [24] J.A. Hipple, H. Sommer, H.A. Thomas, *Phys. Rev.*, **76**, 1877 (1949).
- [25] Référence [1], page 164.
- [26] Référence [16], page 86.
- [27] K. Shimizu, *Jap. J. Appl. Phys.*, **22**, 1623 (1983).
- [28] E.E. Gulcicek, J.G. Boyle, *Rev. Sci. Instrum.*, **64**, 2382 (1993).
- [29] D. Ioanoviciu, *Rapid. Comm. Mass. Spectrom.*, **9**, 985 (1995).
- [30] R.B. Opsal, K.G. Owens, J.P. Reilly, *Anal. Chem.*, **57**, 1884 (1985).
- [31] M. Guilhaus, *J. Mass. Spectrom.*, **30**, 1519 (1995).
- [32] T. Bergmann, T.P. Martin, H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.*, **60**, 347 (1989).

- [33] B.A. Mamyrin, V.I. Karataev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP*, **37**, 45 (1973).
- [34] V.I. Karataev, B.A. Mamyrin, D.V. Shmikk, *Sov. Phys. Techn.*, **16**, 1177 (1972).
- [35] K. Siegmann, *Surf. Rev. and Lett.*, **3**, 741 (1996).
- [36] D.R. Bates, *Atomic Processes*, Academic Press, New-York (1962).
- [37] D.S. Kliger, *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Academic Press, London (1983).

ANNEXES

ANNEXE 1

Calcul du temps de séjour t_1 d'un ion dans la zone d'extraction. Les valeurs numériques choisies sont typiques d'une expérience classique, le but de ce calcul étant de connaître l'ordre de grandeur de t_1 .

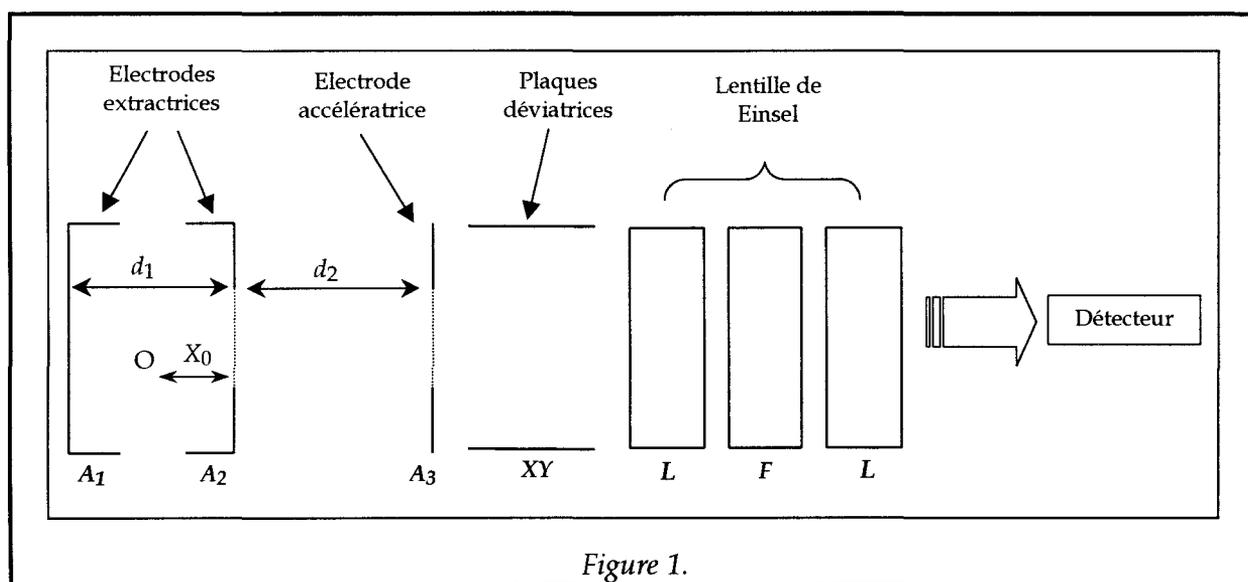


Figure 1.

La zone d'extraction est composée d'une plaque de répulsion A_1 et d'une grille d'extraction A_2 . La distance entre ces électrodes est d_1 et le champ électrique appliqué E_1 . Les grilles sont supposées parfaitement planes, avec une transmission de l'ordre de 80% et sans effets de bord. Dans ce cas, le champ E_1 est parfaitement homogène. L'ion de masse m et de charge q subit une accélération :

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = qE_1 \quad (1.1)$$

E_1 représente donc le champ créé par les potentiels V_1 et V_2 appliqués respectivement aux électrodes A_1 et A_2 .

$$E_1 = \frac{V_0 - V_1}{d_1} \quad (1.2)$$

L'équation (1.1) s'intègre pour donner l'équation horaire du mouvement qui anime l'ion. Le temps de transit dans cette zone d'extraction s'exprime donc de la façon suivante :

$$t = \sqrt{\frac{2m(x - x_0)}{qE_1}} \quad (1.3)$$

Application numérique :

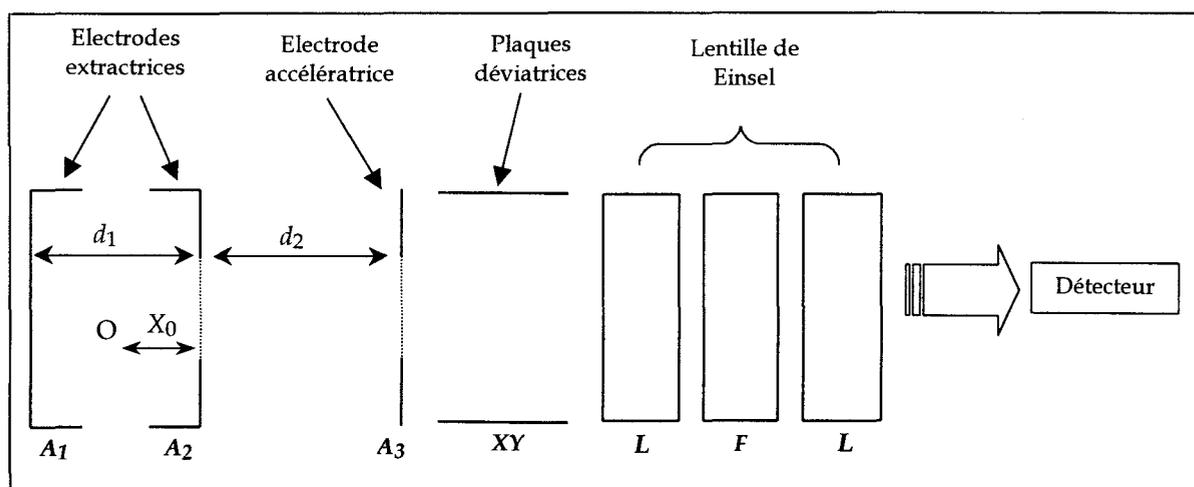
- Aucune vitesse initiale. $v_0 = 0$
- Position initiale médiane. $x_0 = 1,5 \text{ cm}$
- Masse typique. $m = 100 \text{ uma}$ (Unité de Masse Atomique)
- Ion mono chargé. $q = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
- Potentiels appliqués $V_1 = 2000 \text{ V}$, $V_2 = 1000 \text{ V}$, distance entre $A_1A_2 = 3 \text{ cm}$.
- Champ accélérateur $E_1 = 333 \text{ V.cm}^{-1}$

$$t \cong 1 \mu\text{s}$$

Cet ordre de grandeur est bien nettement supérieur à la durée de l'impulsion laser qui est inférieure à 10 ns ; l'hypothèse qui nous permet de maintenir le champ extracteur de façon continue est donc vérifiée.

ANNEXE 2

Expression du temps de vol total T d'un ion de masse m et de charge q en fonction des paramètres physiques du spectromètre (potentiels appliqués, distances entre électrodes) et des conditions initiales de formation des ions (position et vitesse dans la zone d'accélération selon l'axe principal du spectromètre).



La zone d'extraction est composée d'une plaque de répulsion A_1 et d'une grille d'extraction A_2 . La distance entre ces électrodes est d_1 et le champ électrique appliqué E_1 . Une deuxième grille A_3 , définie avec A_2 la zone d'accélération, de longueur d_2 et de champ accélérateur E_2 . Les grilles sont supposées parfaitement planes, avec une transmission de l'ordre de 90% et sans effets de bord. Dans ce cas, les champs E_1 et E_2 sont parfaitement homogènes. Cette situation est alors idéale pour montrer que les deux facteurs qui limitent le plus la résolution sont les distributions initiales de position et de vitesse des ions dans la zone d'extraction.

Dans ce modèle, un atome ou une molécule ayant une composante de vitesse v_0 selon l'axe x du spectromètre est ionisée au point O à une distance x_0 de la grille A_2 . L'ion ainsi formé possède une masse m et une charge q .

Le temps de vol total de l'ion est la somme des temps passés dans chaque zone du spectromètre. Dans la zone d'extraction, l'ion subit une accélération a_1

$$a_1 = \frac{qE_1}{m} \quad (2.1)$$

E_1 représente donc le champ créé par les potentiels V_1 et V_2 , appliqués respectivement aux électrodes A_1 et A_2 .

$$E_1 = \frac{V_0 - V_1}{d_1} \quad (2.2)$$

En sortie de la zone d'extraction, sa vitesse v_1 est calculée en appliquant le théorème de l'énergie cinétique entre le point O et la grille d'extraction.

$$\frac{1}{2} m (v_1^2 - v_0^2) = qE_1 x_0 \quad (2.3)$$

$$v_1 = \sqrt{2a_1 x_0 + v_0^2} \quad (2.4)$$

Le temps t_1 passé dans cette région s'exprime alors de la façon suivante :

$$t_1 = \frac{(v_1 - v_0)}{a_1} \quad (2.5)$$

L'ion pénètre ensuite dans la zone d'accélération A_2A_3 où il subit le champ E_2 sur toute la longueur d_2 . L'accélération a_2 vaut alors :

$$a_2 = \frac{qE_2}{m} \quad (2.6)$$

Sa vitesse v_2 en sortie de la zone d'accélération est établie en appliquant le théorème de l'énergie cinétique entre A_2 et A_3 :

$$\frac{1}{2}m v_2^2 - \frac{1}{2}m v_1^2 = q E_2 d_2 \quad (2.7)$$

Le temps t_2 passé dans cette zone est donc :

$$t_2 = \frac{(v_2 - v_1)}{a_2} \quad (2.8)$$

L'ion arrive enfin dans la section de vol où il n'est plus soumis à aucun champ. Le temps de présence t_3 dans cette zone de longueur L est :

$$t_3 = \frac{L}{v_2} \quad (2.9)$$

Finalement, T est le temps de vol total d'un ion de masse m et de charge q , formé à la position x_0 avec une vitesse initiale v_0 selon l'axe x du spectromètre :

$$T = t_1 + t_2 + t_3 \quad (2.10)$$

En remplaçant t_1 , t_2 et t_3 respectivement par les équations (2.5), (2.8), et (2.9), il vient :

$$\begin{aligned}
T(x_0; v_0) = & \frac{m}{qE_1} \left(\sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + v_0^2} - v_0 \right) \\
& + \frac{m}{qE_2} \left(\sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + \frac{2qE_2}{m} d_2 + v_0^2} - \sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + v_0^2} \right) \\
& + \frac{L}{\sqrt{\frac{2qE_1}{m} x_0 + \frac{2qE_2}{m} d_2 + v_0^2}}
\end{aligned} \tag{2.11}$$

ANNEXE 3

Expression de la condition de focalisation d'espace. C'est la solution établie par Wiley et McLaren pour s'affranchir de la distribution initiale de position. Le temps de vol total d'un ion sera indépendant de ses coordonnées initiales dans la zone d'extraction dès que cette condition sera respectée.

Le temps de vol total d'un ion est établi dans l'annexe 2 et les notations sont rappelées :

- x_0 et v_0 représentent les coordonnées initiales de position et de vitesse dans la zone d'extraction.
- a_1 est l'accélération de l'ion dans la zone d'extraction.
- v_1 la vitesse de l'ion en sortie de la zone d'extraction.
- a_2 représente l'accélération dans la zone d'accélération.
- v_2 la vitesse de vol.
- L la longueur de la zone de vol.

$$T(x_0;v_0) = \frac{v_1 - v_0}{a_1} + \frac{v_2 - v_1}{a_2} + \frac{L}{v_2} \quad (3.1)$$

Wiley et McLaren proposent de séparer les deux distributions initiales de position et de vitesse. Pour trouver les conditions de focalisation d'espace, ils fixent dans un premier temps $v_0 = 0$ dans l'équation (3.1). En remplaçant v_1 et v_2 par leur valeur (annexe 2), le temps de vol devient :

$$T(x_0;0) = \frac{\sqrt{2a_1x_0}}{a_1} + \frac{\sqrt{2a_1x_0 + 2a_2d_2} - \sqrt{2a_1x_0}}{a_2} + \frac{L}{\sqrt{2a_1x_0 + 2a_2d_2}} \quad (3.2)$$

Ils dérivent ensuite (3.2) par rapport à x_0 :

$$\frac{\partial T(x_0;0)}{\partial x_0} = \frac{\sqrt{2a_1}}{2a_1\sqrt{x_0}} + \frac{2a_1}{2a_2\sqrt{2a_1x_0+2a_2d_2}} - \frac{\sqrt{2a_1}}{2a_2\sqrt{x_0}} - \frac{2La_1}{(\sqrt{2a_1x_0+2a_2d_2})^3} \quad (3.3)$$

qui peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial T(x_0;0)}{\partial x_0} = \frac{1}{v_1} + \frac{a_1}{a_2} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) - \frac{La_1}{v_2^3} \quad (3.4)$$

Pour des commodités de calcul on pose le changement de variable suivant :

$$k_0 = \frac{E_1x_0 + E_2d_2}{E_1x_0} \quad (3.5)$$

On cherche alors les conditions pour lesquelles la variation $\partial T(x_0;0)$ est minimum pour une variation ∂x_0 de position. C'est à dire que l'on écrit :

$$\frac{\partial T(x_0;0)}{\partial x_0} = 0 \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m}}} + \frac{qE_1}{m} \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}}} - \frac{1}{\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m}}} \right) - \frac{\frac{qE_1L}{m}}{\left(\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}} \right)^3} = 0 \quad (3.7)$$

Le terme $\frac{qE_1}{m}$ peut se mettre en facteur dans l'équation précédente.

$$\left(\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}} \right)^3$$

Un produit de facteur est nul si l'un des facteurs au moins est nul. La solution "facteur commun nul" conduit à $E_1 = 0$ ce qui présente peu d'intérêt. Seule la seconde solution est envisagée :

$$\frac{\left(\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}} \right)^3}{\frac{qE_1}{m} \sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m}}} + \frac{\frac{qE_1}{m} \left(\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}} \right)^3}{\frac{qE_1}{m} \frac{qE_2}{m} \sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}}} \times \frac{qE_1}{m} \left(\sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m} + \frac{2qE_2d_2}{m}} \right)^3}{\frac{qE_1}{m} \frac{qE_2}{m} \sqrt{\frac{2qE_1x_0}{m}}} - L = 0$$

(3.8)

En cherchant à faire apparaître les variables U_i et k_0 il vient :

$$\frac{\left(\sqrt{\frac{2q}{m}} \right)^3 \left(\sqrt{\frac{E_1x_0 + E_2d_2}{E_1x_0}} \right)^3}{\sqrt{\frac{2q}{m}} \frac{qE_1}{m} \frac{\sqrt{E_1x_0}}{(\sqrt{E_1x_0})^3}} + \frac{\left(\sqrt{\frac{2q}{m}} \right)^3 \left(\sqrt{\frac{E_1x_0 + E_2d_2}{E_1x_0}} \right)^2}{\sqrt{\frac{2q}{m}} \frac{qE_2}{m} \frac{1}{E_1x_0}} - \frac{\left(\sqrt{\frac{2q}{m}} \right)^3 \left(\sqrt{\frac{E_1x_0 + E_2d_2}{E_1x_0}} \right)^3}{\sqrt{\frac{2q}{m}} \frac{qE_2}{m} \frac{\sqrt{E_1x_0}}{(\sqrt{E_1x_0})^3}} - L = 0$$

(3.9)

et finalement :

$$2x_0k_0^{\frac{3}{2}} + 2x_0k_0 \frac{E_1}{E_2} - 2x_0k_0^{\frac{3}{2}} \frac{E_1}{E_2} - L = 0$$

(3.10)

Le rapport $\frac{E_1}{E_2}$ vaut $\frac{d_2}{(k_0 - 1)x_0}$, l'équation (3.10) s'écrit alors :

$$L = 2x_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left[1 - \frac{d_2}{x_0} \left(\frac{1}{(1-k_0)k_0^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{1-k_0} \right) \right] \quad (3.11)$$

$$L = 2x_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d_2}{x_0} \frac{1 - k_0^{\frac{1}{2}}}{(1-k_0)k_0^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (3.12)$$

$$L = 2x_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d_2}{x_0} \frac{1}{(1-k_0)k_0^{\frac{1}{2}}(1+k_0^{\frac{1}{2}})} \right) \quad (3.13)$$

$$L = 2x_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d_2}{x_0} \frac{1}{k_0^{\frac{1}{2}}(1+k_0^{\frac{1}{2}})} \right) \quad (3.14)$$

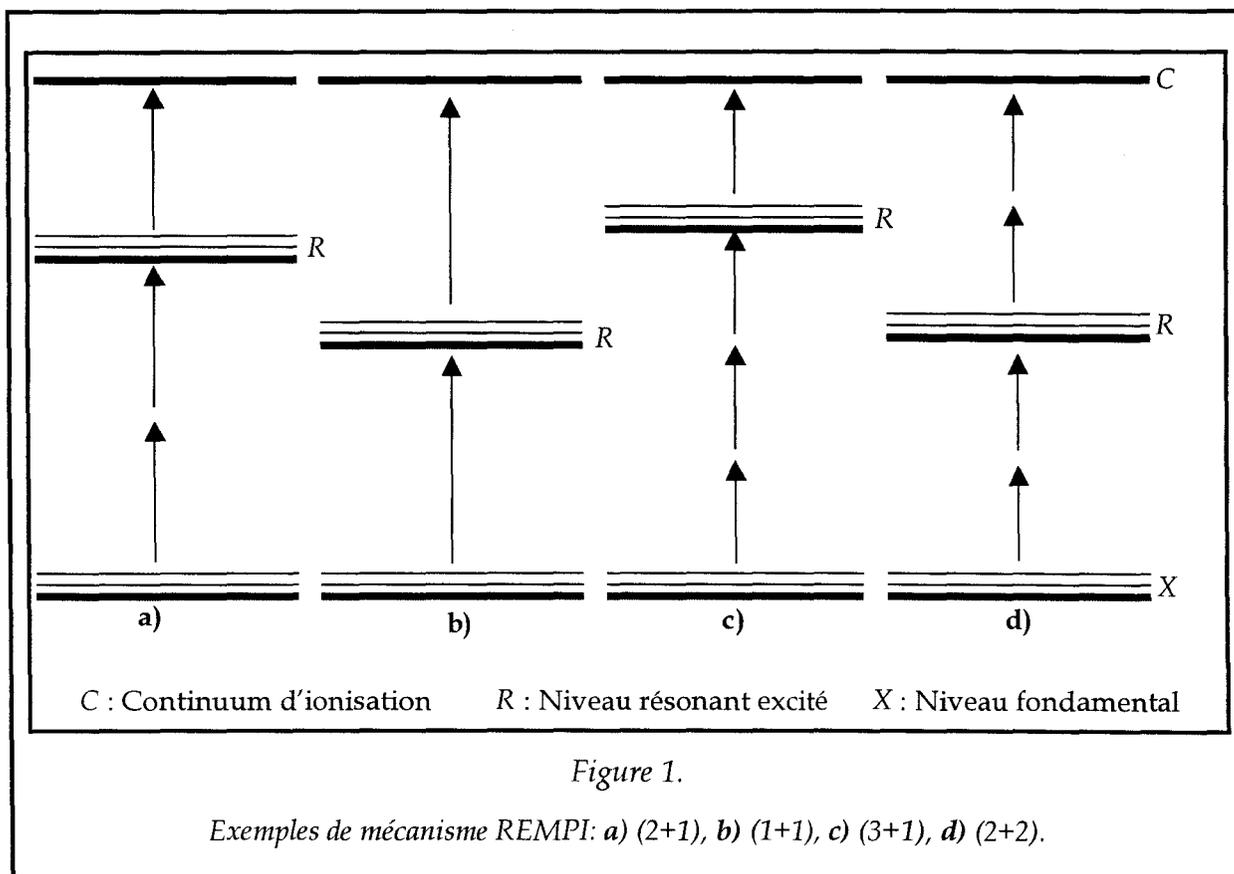
Enfin, la condition pour que le temps de vol ne dépende plus de la position initiale des ions dans la zone d'extraction est donnée par l'équation (3.15). Il s'agit d'une relation entre les paramètres physiques du spectromètre. Si la longueur physique L est fixée, la condition porte sur le rapport des champs E_1 et E_2 appliqués aux électrodes définissant les zones d'extraction et d'accélération.

$$L = 2x_0 k_0^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{d_2}{x_0} \frac{1}{k_0 + k_0^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (3.15)$$

**L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE
RESONANTE : APPLICATION A L'ETUDE DE
FLAMMES**

L'IONISATION MULTIPHOTONIQUE RESONANTE : APPLICATION A L'ETUDE DE FLAMMES

Lorsque le rayonnement d'un laser est suffisamment intense, une molécule peut absorber simultanément plusieurs photons. L'ionisation multiphotonique (MPI) intervient lorsque l'énergie totale des photons est supérieure au potentiel d'ionisation de la molécule. Ce chapitre développe un cas particulier de MPI, obtenu lorsque le chemin vers l'ionisation fait appel à un ou plusieurs états stables de la molécule (figure 1) [1]. Nous décrirons la méthode de photo-ionisation résonante que nous avons mise en œuvre pour l'étude du radical CH_3 . Cette technique permet de s'affranchir des problèmes d'interférences en masse évoqués au chapitre précédent et d'accroître la sensibilité.



L'ionisation de l'espèce se produit en deux étapes distinctes. La première consiste en l'absorption résonante de n photons simultanément. L'énergie apportée par ces photons, $nh\nu$, ν étant la fréquence du laser et h la constante de Planck, permet de peupler un niveau excité R de l'espèce. La seconde étape consiste en l'absorption simultanée de m photons supplémentaires dont l'énergie $mh\nu$ permet d'atteindre le continuum d'ionisation. Ce mécanisme qui aboutit à l'ionisation de l'espèce étudiée, porte le nom de processus $(n+m)$, en référence aux nombres de photons intervenant dans chaque étape. L'existence d'une étape résonante rend la technique particulièrement sélective puisque seules les espèces qui présentent une transition résonante avec n fois la fréquence d'excitation laser sont susceptibles d'être ionisées. Cette caractéristique permet de simplifier considérablement les spectres de masse et apporte une solution efficace au problème des interférences entre deux ions de nature différente et de même masse. Cette technique d'ionisation est communément appelée REMPI (Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation), le terme « enhanced » signifiant que l'efficacité d'ionisation est accrue grâce à l'existence de l'étape résonante.

Le rendement d'ionisation d'un processus REMPI dépend fortement du taux de peuplement de l'état excité. Si cet état est caractérisé par une durée de vie importante (faibles taux de désexcitation et de dissociation), la probabilité d'ionisation est accrue. Certains états possèdent cette propriété favorable au processus REMPI, les états de Rydberg [2]. Ce sont des états moléculaires dont les énergies forment des séries convergentes, similaires aux séries atomiques. Les fréquences de transition (cm^{-1}) depuis le niveau fondamental vers ces états sont données par la relation :

$$\nu = IP - \frac{R}{(n - \delta)^2} \quad (\text{II.1})$$

où IP représente le potentiel d'ionisation de la molécule (cm^{-1}), R la constante de Rydberg (109737 cm^{-1}), n un nombre entier et δ la correction de Rydberg ($0 < \delta < 1$). Plus n est grand, plus l'état de Rydberg est découplé du reste de la molécule, son orbitale devient très grande comparée à l'orbitale moléculaire. L'image classique d'un tel état est un électron tournant autour du cœur composé du reste de la molécule.

Les états excités de valence aux énergies voisines, présentent des forts taux de dissociation qui diminuent la probabilité d'ionisation. Contrairement à ces derniers, les états de Rydberg sont moins couplés au cœur de la molécule et souvent plus stables par rapport à la dissociation [2]. Ces états sont ainsi caractérisés par des durées de vie grandes comparées à celles des états de valence, ce qui en fait des niveaux intermédiaires excités favorables pour un mécanisme REMPI.

I CINETIQUE DES PROCESSUS D'IONISATION MULTIPHOTONIQUES RESONANTS

I.1 Le modèle général de Zakheim et Johnson

Les études théoriques de l'ionisation REMPI visent à définir le formalisme le plus simple permettant d'interpréter les observations expérimentales. En toute rigueur, la description quantique de l'absorption multiphotonique, couplée à l'utilisation de la théorie des perturbations stationnaires, est la seule approche qui permette de trouver des solutions analytiques au mécanisme REMPI [3]. Cependant, l'introduction d'une étape résonante complique considérablement le modèle car certaines solutions peuvent diverger [4]. Il apparaît pourtant que, sous certaines conditions [5][6], le modèle purement classique des équations du bilan s'avère suffisamment fidèle au mécanisme réel pour pouvoir être utilisé. C'est le formalisme qui sera décrit ici car il présente de nombreux avantages, notamment celui de pouvoir y intégrer facilement des phénomènes physiques particuliers tels que la prédissociation, la désexcitation non radiative, etc. Nous utiliserons le formalisme de Zakheim et Johnson [7] qui requiert les conditions suivantes :

- L'impulsion laser est considérée comme strictement monochromatique, en résonance exacte avec un état excité de l'espèce atomique ou moléculaire. L'énergie est répartie sur

une impulsion rectangulaire de durée finie. L'ionisation a lieu dans un faible volume de focalisation à l'intérieur duquel l'intensité laser est supposée constante.

- Le temps séparant deux collisions doit être plus grand que la durée de l'impulsion laser. L'espèce étudiée est donc introduite sous forme d'un jet supersonique ou sous forme gazeuse à une pression faible.
- L'expression des différents coefficients d'émission et d'absorption multiphotoniques est issue de la théorie des perturbations dépendant du temps [8-9]. Par exemple, la constante de vitesse correspondant à l'absorption de n photons est donnée par $\sigma_n I^n$, avec σ représentant la section efficace ($\text{cm}^{2n} \cdot \text{s}^{n-1}$) correspondant aux niveaux sollicités et I représentant le flux laser ($\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

Le modèle que nous décrivons est constitué d'un système à 3 niveaux où X représente la population du niveau fondamental. n photons sont susceptibles d'être simultanément absorbés afin de peupler l'état intermédiaire résonant dont la population est appelée R . A partir de cet état, m nouveaux photons peuvent être simultanément absorbés pour ioniser l'espèce en peuplant le continuum d'ionisation dont la population est appelée C . La figure 2 résume les différentes interactions entre les niveaux X , R et C . Nous considérons ici un processus REMPI à une couleur, c'est à dire avec une seule source laser accordable. Dans certains cas, l'utilisation de deux sources différentes (on parle alors de REMPI à deux couleurs) permet de contrôler séparément l'étape d'absorption et l'étape d'ionisation.

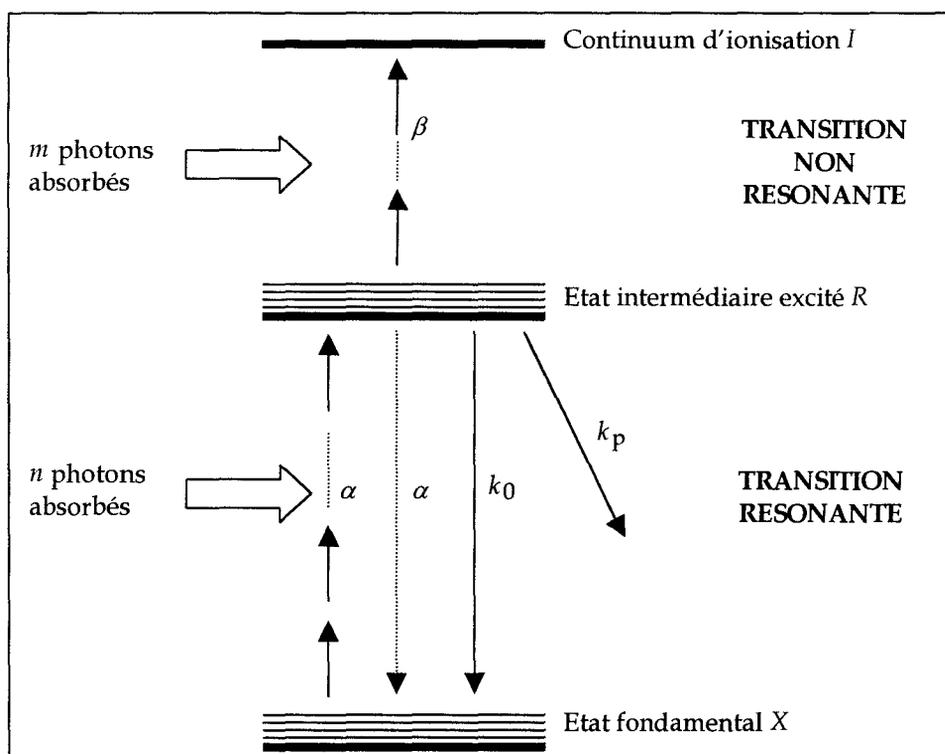


Figure 2.

Interactions prises en compte dans le modèle à trois niveaux [7].

Les équations du bilan de ce modèle s'écrivent de la façon suivante :

$$\frac{dX}{dt} = -\alpha X + \phi R \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{dR}{dt} = \alpha X - AR \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{dC}{dt} = \beta R \quad (\text{II.4})$$

avec $\phi = \alpha + k_0$ et $A = \alpha + k_0 + k_p + \beta$. La constante de vitesse caractérisant l'absorption à n photons est $\alpha = \sigma I^n$ et celle de l'ionisation à partir de l'état résonant R est $\beta = \gamma I^m$. k_0 représente la constante de vitesse d'émission spontanée à partir de l'état R et k_p la constante de vitesse des pertes non radiatives toujours à partir de l'état R .

La cinétique du processus REMPI est donc gouvernée par plusieurs paramètres dont le flux de photons du laser incident I . L'influence de ce dernier est la plus

facile à étudier car I est la seule variable extérieure au système. Expérimentalement, cette dépendance est mise en évidence par une étude en énergie qui consiste à mesurer les variations du nombre d'ions formés en fonction du flux I (voir le paragraphe III.2.b). Les résultats sont présentés sur un graphique où le logarithme de la population C est porté en fonction du logarithme de I . La pente de la droite ainsi obtenue permet de déterminer l'ordre de la dépendance.

Le système d'équations différentielles linéaires couplées du modèle possède une solution analytique générale, mais avant de la présenter, nous proposons une résolution simplifiée [10] qui fait appel à une hypothèse valable sous certaines conditions [11].

I.2 Solution stationnaire

Nous supposons que la population de l'état résonant, R , atteint une valeur stationnaire très rapidement par rapport aux autres populations du modèle. Dans ces conditions, dès que le niveau R est peuplé (α), il se désexcite immédiatement par l'intermédiaire de l'un des processus suivants : l'ionisation par absorption de m photons supplémentaires (β), la relaxation radiative vers le niveau fondamental par émission d'un photon (k_0), l'émission stimulée (α) ou la prédissociation (k_p). La population R de l'état résonant est donc très inférieure à celle de l'état fondamental X :

$$\boxed{\begin{array}{l} \frac{dR}{dt} = 0 \\ \text{et} \\ R \ll X \end{array}} \quad (\text{II.5})$$

Les équations différentielles du modèle général se simplifient alors et la population R de l'état résonant s'exprime par la relation :

$$\boxed{R = \frac{\alpha}{A} X = \frac{\alpha}{\alpha + \beta + k_0 + k_p} X = \frac{\alpha}{\beta + k_0 + k_p} X} \quad (\text{II.6})$$

L'équation II.4 donnant la quantité d'ions formés en fonction du temps (vitesse d'apparition des ions) s'écrit alors simplement :

$$\boxed{\frac{dC}{dt} = \frac{\alpha\beta}{\beta + k_0 + k_p} X = \frac{\sigma I^n \gamma I^m}{\gamma I^m + k_0 + k_p} X} \quad (\text{II.7})$$

L'analyse de la dépendance de C en fonction de I passe alors par une discussion qui compare les valeurs de β et de k_0+k_p . Deux cas limites se distinguent :

- Si β est inférieur à k_0+k_p , la vitesse d'apparition des ions, $\frac{dC}{dt} = \frac{\sigma I^n \gamma I^m}{k_0 + k_p} X$, ne dépend

plus que du produit $\alpha\beta$, autrement dit de la puissance $n+m$ de I . Cette situation traduit le fait qu'aucune étape du processus REMPI n'est saturée. Expérimentalement, elle a été rapportée lors de nombreuses expériences [12].

- Si β est supérieur à k_0+k_p , la vitesse d'apparition des ions s'écrit $\frac{dC}{dt} = \alpha X = \sigma I^n X$. Elle

est alors fonction de la puissance n de I . Cette situation traduit la saturation de l'étape d'ionisation, l'étape d'absorption résonante plus lente imposant sa vitesse. Tjossem et col. ont observé ce cas lors d'une étude en énergie sur le radical formyle [13].

La résolution simplifiée présentée ici ne permet pas de mettre d'autres cas limites en avant. Ceci est dû à la condition très particulière de l'hypothèse de départ concernant le taux de pompage. Elle n'est plus respectée dès que la population de l'état résonant cesse d'être stationnaire. La résolution complète des équations du bilan est donc indispensable pour mettre en évidence d'autres cas limites.

I.3 Solution analytique

La résolution du système d'équations différentielles (II.2-4) permet de calculer la quantité d'ions formés à partir de la population initiale X_0 de l'état fondamental, et en considérant une impulsion laser rectangulaire de durée t_1 et de flux I [7]:

$$C = \frac{\beta X_0}{\beta + k_p} \left[1 + \frac{L}{K-L} e^{-Kt_1} - \frac{K}{K-L} e^{-Lt_1} \right] \quad (\text{II.8})$$

K et L sont des variables définies par :

$$K = \frac{A + \alpha}{2} + \frac{[(A + \alpha)^2 - 4\alpha(\beta + k_p)]^{1/2}}{2} \quad (\text{II.9})$$

$$L = \frac{A + \alpha}{2} - \frac{[(A + \alpha)^2 - 4\alpha(\beta + k_p)]^{1/2}}{2} \quad (\text{II.10})$$

$$K - L = [(2\alpha + \beta + k_0 + k_p)^2 - 4\alpha(\beta + k_p)]^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

La signification des termes intervenant dans les équations est rappelée dans le tableau suivant :

α	Taux d'absorption à n photons $\alpha = \sigma I^n$ en (s^{-1})	σ	Section efficace d'absorption à n photons ($cm^{2n}.s^{n-1}$)
β	Taux d'absorption à m photons $\beta = \gamma I^m$ en (s^{-1})	γ	Section efficace d'absorption à m photons ($cm^{2m}.s^{m-1}$)
A	$A = k_p + k_0 + \alpha + \beta$ en (s^{-1})	k_0	Taux d'émission spontanée à partir du niveau R en (s^{-1})
ϕ	$\phi = \alpha + k_0$ en (s^{-1})	k_p	Taux de désexcitation non radiative du niveau R en (s^{-1})
t_1	Durée de l'impulsion laser en (s)	I	Flux de photons laser incident en ($photons.cm^{-2}.s^{-1}$)

Tableau 1.

Définitions des différents paramètres

En règle générale, l'analyse théorique des processus REMPI est complexe, mais un raisonnement aux limites permet de décrire assez simplement le comportement asymptotique de l'influence de I :

L'équation (II.8) donnant la quantité d'ions formés à partir de l'état fondamental est constituée d'une somme de termes exponentiels. Les situations limites étudiées correspondent soit au cas où ces termes peuvent s'écrire sous la forme d'un développement limité (**cas I**), soit au cas où ils tendent rapidement vers 0, c'est à dire dans un temps court comparé à la durée de l'impulsion laser (**cas II** et **cas III**).

a) A faible flux laser, les processus induits par le laser se déroulent sur des échelles de temps beaucoup plus grandes que la durée de l'impulsion. Les termes exponentiels de l'équation (II.8) peuvent alors s'écrire sous forme d'un développement limité qui, développé à l'ordre 2, permet d'exprimer la quantité C d'ions formés par :

$$\boxed{C = \frac{1}{2} \alpha \beta X_0 t_1^2 = \frac{1}{2} \sigma I^{n+m} X_0 t_1^2} \quad (\text{II.12})$$

La courbe $\text{Log } C = f(\text{Log } I)$ est une droite dont la pente p vaut $n+m$. Cela indique que la vitesse de production des ions est limitée par l'ensemble du processus REMPI, c'est à dire par les étapes d'absorption et d'ionisation. Celles-ci ne sont pas saturées et aucune d'entre elles n'est prépondérante par rapport à l'autre. Cette situation représente le **cas I** pour lequel les deux approches apportent la même conclusion puisque la même dépendance en énergie a déjà été observée lors de la résolution simplifiée du modèle (paragraphe I.2)

b) Pour un flux laser beaucoup plus important, les processus d'absorption et d'émission induite se déroulent sur des échelles de temps courtes comparées à la durée de l'impulsion laser. Ce cas conduit à la saturation de l'étape de peuplement de l'état excité à partir de l'état fondamental. Les termes exponentiels de l'équation (II.8) tendent alors rapidement vers 0 et la quantité d'ions formés s'écrit :

$$C = X_0 \frac{\beta}{\beta + k_p} \quad (\text{II.13})$$

La détermination de la pente passe dans ce cas par la comparaison entre β , taux d'absorption de l'étape d'ionisation et k_p , taux de désexcitation non radiative.

- **cas II** : Si β est très inférieur à k_p , $C = \frac{X_0 \beta}{k_p} = \frac{X_0 \mathcal{I}^m}{k_p}$ devient une fonction

linéaire de β . Dans ce cas, la pente vaut m et la quantité d'ions formés à partir de l'état fondamental est limitée par l'étape d'ionisation de l'état excité.

- **cas III** : Si β est supérieur à k_p , $C = X_0$ et p tend vers 0. Dans ce cas, les deux étapes du processus sont saturées, l'intensité de l'impulsion laser ne limite plus la quantité d'ions formés.

Commentaires : Les deux résolutions du système d'équations, simplifiée et complète permettent de mettre en évidence 4 cas limites (figure 4). La pente $n+m$ est décrite par les deux approches car elle apparaît dans des conditions de flux laser très faible. La pente n en revanche n'est pas directement mise en évidence par la résolution complète du système, ce n'est qu'un cas limite de l'approche simplifiée. La saturation et la pente m quant à elles, ne peuvent pas être décrites par la résolution simplifiée car leur domaine d'apparition ne satisfait pas à la condition permettant cette approche (équation II.5).

La résolution numérique du système d'équations différentielles (II.2-4) nous a permis de vérifier que le système réagissait comme l'étude des cas limites le prévoyait. La figure 3 présente les résultats obtenus avec les conditions résumées dans le tableau 2. Les sections efficaces σ , γ sont exprimées en $\text{cm}^{2n} \text{s}^{n-1}$, $\text{cm}^{2m} \text{s}^{m-1}$ respectivement. Les taux de réaction k_0 et k_p sont exprimés en s^{-1} . Les ordres de grandeur sont des valeurs typiques tirées de la littérature [14].

$\alpha < \beta + k_0 + k_p$		$\alpha > \beta + k_0 + k_p$	
$\beta < k_0 + k_p$	$\beta > k_0 + k_p$	$\beta < k_0 + k_p$	$\beta > k_0 + k_p$
$C(t_p) = \xi I^{n+m}$	$C(t_p) = \xi I^n$	$C(t_p) = \xi I^m$	$C(t_p) = \xi$
Courbe (a)	Courbe (b)	Courbe (c)	Courbe (d)
$\sigma = 10^{-55} \quad \gamma = 10^{-18}$	$\sigma = 10^{-55} \quad \gamma = 10^{-18}$	$\sigma = 10^{-48} \quad \gamma = 10^{-22}$	$\sigma = 10^{-48} \quad \gamma = 10^{-20}$
$k_0 = 10^{14} \quad k_p = 10^{14}$	$k_0 = 10^7 \quad k_p = 10^7$	$k_0 = 10^{10} \quad k_p = 10^{10}$	$k_0 = 10^6 \quad k_p = 10^6$

Tableau 2.

Valeurs des paramètres utilisés lors du traitement numérique.

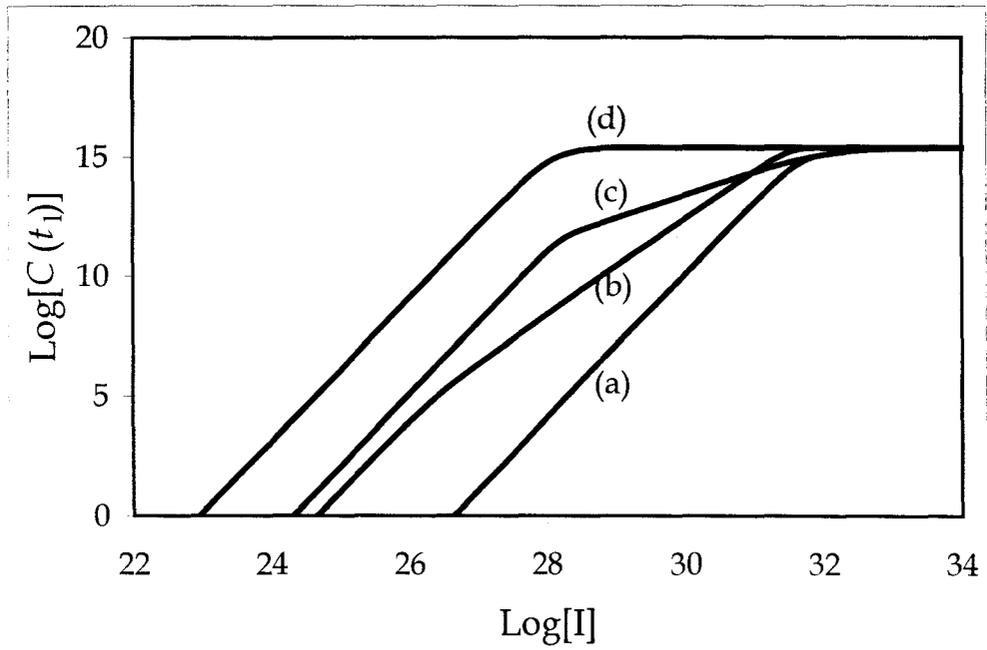
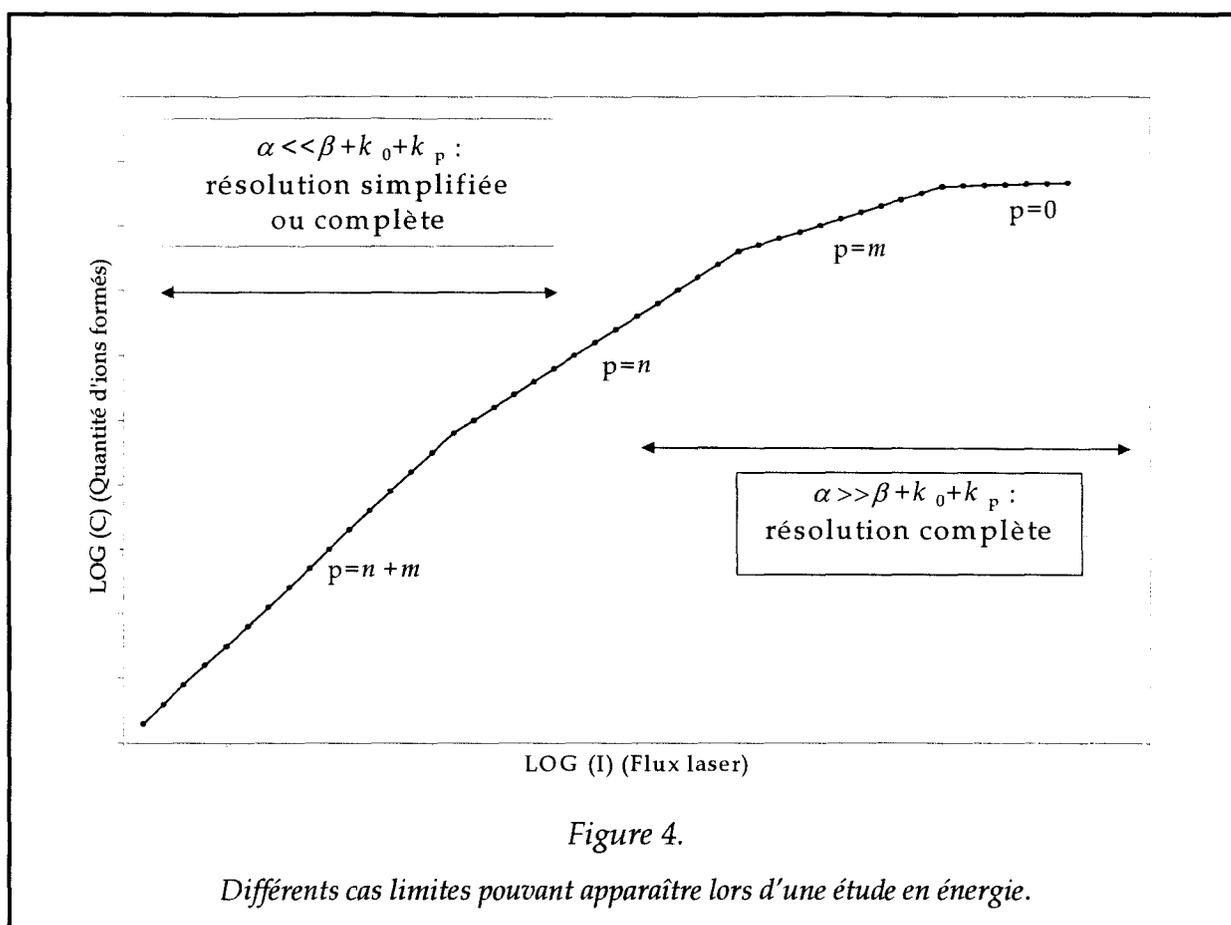


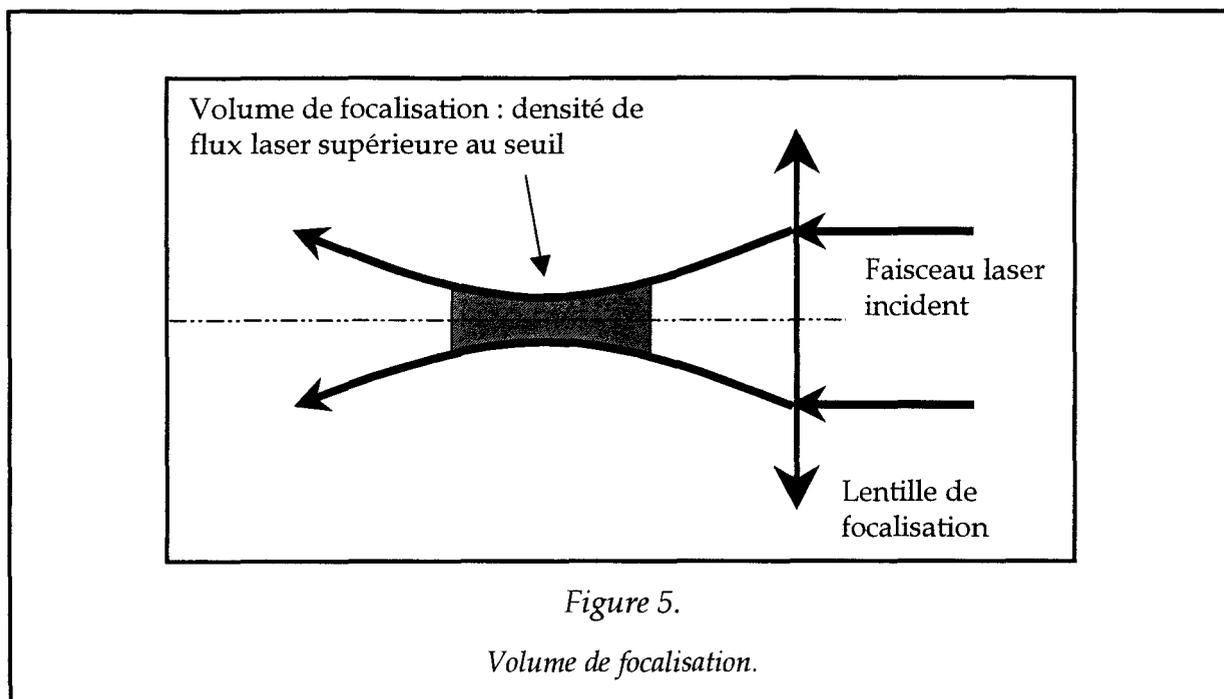
Figure 3.

Pentes obtenues par la résolution numérique du système d'équation (I.2-4), pour un processus $n = 2$, $m = 1$, un flux de photons $I = 10^{29} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ d'une durée $t_1 = 10 \text{ ns}$.



I.4 Effets géométriques

D'autres comportements peuvent être mis en évidence au cours d'une étude en énergie expérimentale. Leur interprétation ne fait plus appel aux seuls paramètres intrinsèques à l'espèce, mais prend également en compte la géométrie du faisceau. Les dispositifs expérimentaux classiques comportent généralement une lentille de focalisation du faisceau laser permettant d'augmenter la densité de puissance au niveau de la source d'ionisation. Un effet purement géométrique de focalisation peut alors apparaître [15-17], et conduire à une valeur de $p = 3/2$.



Speiser et Jortner [15] proposent un modèle décrivant cet effet. Ils posent comme hypothèse de départ que l'espèce à analyser se trouve sous forme gazeuse et qu'elle remplit tout l'espace disponible dans la source d'ionisation. Le faisceau laser est focalisé à l'intérieur de la source par une lentille sphérique. Le volume hachuré de la figure 5 correspond au volume du laser focalisé à l'intérieur duquel le flux laser est supérieur au seuil de saturation. La compréhension de l'effet géométrique passe par l'interprétation de 2 cas extrêmes correspondant aux situations suivantes :

- La densité de flux laser n'est jamais supérieure au seuil de saturation, le volume hachuré de la figure 5 n'existe pas. Cette situation peut se produire par exemple si l'énergie incidente sur la lentille est faible ou si la distance focale de la lentille est trop grande. Dans ce cas, l'effet géométrique n'a pas lieu, et cette situation est déjà décrite précédemment, il s'agit du **cas I** caractérisé par une pente $p = n+m$.
- La densité de flux laser est toujours supérieure au seuil de saturation, le volume hachuré de la figure 5 prend tout le volume disponible dans la source d'ionisation. Cette situation déjà décrite précédemment, reflète la saturation complète de l'ensemble du processus REMPI, il s'agit du **cas III** caractéristique d'une pente nulle.

- La dépendance géométrique apparaît dans la situation intermédiaire où le flux laser est suffisamment élevé pour être supérieur au seuil de saturation, uniquement dans un volume proche du point de focalisation. Dans ce cas, le volume hachuré de la figure 4 ne prend qu'une partie du volume disponible dans la source d'ionisation. On montre alors que ce volume, dont dépend la quantité d'ions formés, augmente avec la puissance $3/2$ de I [18]. La pente $p = 3/2$, caractéristique de la « loi en $I^{3/2}$ », devient alors visible lors d'une étude en énergie : cette situation est par exemple rapportée par Brophy et Rettner [19].

I.5 Conclusion

Le modèle des équations du bilan est une approche simple et fidèle des différents mécanismes cinétiques se déroulant dans un processus REMPI ($n+m$). La résolution du système d'équations permet d'évaluer la quantité d'ions formés à partir de l'état fondamental en fonction de différents paramètres intrinsèques à l'espèce ionisée et en fonction de l'énergie laser disponible dans la source d'ionisation. Deux approches différentes sont présentées :

1. La première impose comme condition que la population R de l'état résonant soit stationnaire. Elle conduit à deux cas limites qui mettent en évidence une dépendance en puissance $n+m$ et n de I .
2. La seconde consiste en la résolution du système d'équations dans le cas général. Les situations limites mises en évidence font appel à des propriétés spectroscopiques de l'espèce étudiée et sont caractérisées par une dépendance en puissance $n+m$, ou m de I , ou encore par une saturation totale du processus REMPI.

Enfin, un autre type d'effets de nature purement géométrique, donne une dépendance en $I^{3/2}$.

Quoiqu'il en soit, ces discussions théoriques ne permettent que de prédire l'allure générale des études en énergie. En fait le mécanisme REMPI peut être gouverné par une combinaison des effets précités, et toutes les pentes comprises entre $(n+m)$ et 0 sont susceptibles d'être obtenues dans le cas d'une étude expérimentale.

II COUPLAGE D'UN JET MOLECULAIRE, D'UNE IONISATION REMPI ET D'UNE DETECTION PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A TEMPS DE VOL POUR L'ANALYSE DE STRUCTURE DE FLAMMES

Les études présentées dans cette partie se sont déroulées au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3). Des analyses de structure de flammes y sont entreprises depuis de nombreuses années par couplage de différentes techniques (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, fluorescence induite par laser). Ce laboratoire dispose en particulier d'un brûleur équipé d'un dispositif couplant un prélèvement par faisceau moléculaire, une ionisation par impact électronique (IE) et un spectromètre de masse quadripolaire (QUAD) [20]. Très récemment, la technique REMPI/QUAD y a été testée [21]. La collaboration avec le LC3 s'inscrit dans ce contexte, le spectromètre de masse que nous avons développé a été assemblé au brûleur, en remplacement du quadripôle. Elle nous a permis d'une part de tester notre dispositif à temps de vol en condition de prélèvement par faisceau moléculaire et d'autre part de comparer ses performances à celles obtenues par impact électronique et avec une détection quadripolaire.

II.1 L'étude des flammes de combustion

Les normes antipollution apparues récemment en Europe sont au cœur des préoccupations des fabricants d'équipements thermiques alimentés au gaz naturel. Elles visent à limiter en particulier les émissions d'oxyde de carbone et d'azote, notamment dans les zones à forte densité de population. Cependant, la limitation simultanée de ces émissions

est difficile, la réduction de la concentration en oxydes d'azote s'accompagnant souvent de l'augmentation du taux d'oxydes de carbone. La mise au point des techniques de réduction des oxydes constitue donc un enjeu industriel important.

Les méthodes utilisées pour réduire ces émissions trouvent leur origine dans la compréhension des mécanismes de formation et de destruction des polluants lors du processus de combustion. Ce travail se fait à l'aide de l'élaboration de modèles rendant compte des propriétés chimiques de la flamme. Initialement, le modèle ne comporte que les principales réactions; il s'affine au cours des ajouts successifs de réactions secondaires. Ces ajouts sont rendus possibles grâce à la mesure in situ des concentrations d'espèces labiles comme CH, CH₂, CH₃, O, OH, H. La validité du mécanisme est acquise lorsque l'accord entre les profils de concentrations des espèces calculés et les profils expérimentaux est satisfaisant. Le LC3 dispose d'un brûleur à flamme plate équipé d'une sonde à jet supersonique et d'une détection par spectrométrie de masse quadripolaire qui permet la réalisation de ce type d'études.

II.2 Définition d'une flamme

Une flamme est une réaction de combustion vive, fortement exothermique qui se propage dans l'espace vers les réactifs dont l'un au moins contient une grande quantité d'oxygène. Les propriétés de propagation spatiale de la flamme résultent d'un couplage étroit entre les réactions chimiques, les processus de transfert de matière et d'énergie, et les débits d'alimentation en combustible et comburant. Elles permettent de distinguer deux types de flammes :

- Les flammes de diffusion : La rencontre du combustible et du comburant est accomplie par un processus de diffusion des réactifs au niveau de la zone de réaction, ou front de flamme (briquet, brûleur de gazinière...).

- Les flammes de prémélange : Dans ce cas, les réactifs sont prémélangés dans une enceinte avant de participer à la réaction (chalumeau oxyacétylénique). Ce type de flamme convient parfaitement à l'étude des processus de combustion car il est facile d'en contrôler les différents paramètres.

Les réactifs se présentent la plupart du temps à l'état gazeux et se divisent en deux groupes : les comburants (généralement l'oxygène) et les combustibles (un hydrocarbure dans notre cas). Un gaz inerte (azote, argon) est souvent additionné aux deux premiers afin d'abaisser la température de la flamme. Chaque réactif est caractérisé par sa fraction molaire, X , définie comme le rapport entre sa densité molaire et la densité molaire totale. La composition du mélange est caractérisée sans ambiguïté par le facteur de richesse Φ et le facteur de dilution α :

- le facteur de richesse Φ représente le rapport entre la somme des fractions molaires des combustibles et celles des comburants, divisé par le même rapport dans les conditions stœchiométriques. Lorsque le facteur de richesse est égal à 1, la flamme est dite stœchiométrique. Tous les réactifs sont alors consommés et les seuls produits formés, dans le cas de la combustion complète d'un hydrocarbure, sont l'eau et le gaz carbonique. Il arrive que la combustion se fasse en présence d'un excès d'oxygène, auquel cas le facteur de richesse devient inférieur à 1, la flamme est dite pauvre. Si l'oxygène est en défaut, le facteur de richesse devient supérieur à 1 et la flamme est riche.

- le facteur de dilution α représente la fraction molaire du gaz inerte.

II.3 Le dispositif expérimental

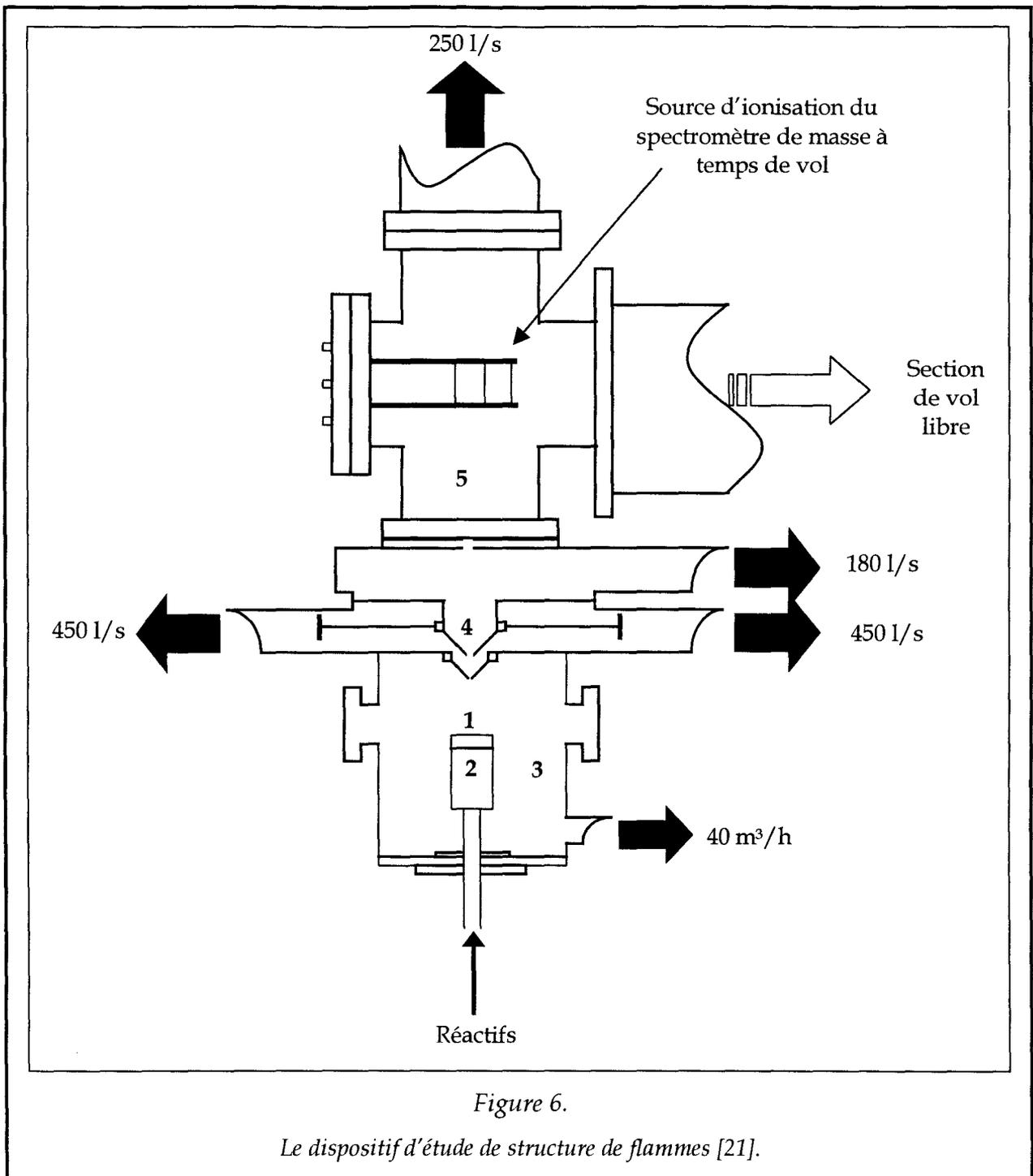
Le dispositif expérimental mis en place au LC3 (figure 6) est spécialement conçu pour l'étude des mécanismes de combustion. Il comprend une flamme (1) stabilisée sur un brûleur (2) dans une enceinte de combustion (3). Le brûleur est mobile en translation par rapport au système de prélèvement (4) qui échantillonne le milieu réactif. Les espèces à

analyser sont dirigées vers l'enceinte d'analyse constituée du spectromètre de masse à temps de vol (5).

II.3.a *L'enceinte de combustion*

Il s'agit d'une double enceinte étanche dans laquelle se trouve le brûleur, l'allumeur de flamme et deux thermocouples. Une pompe à palettes (Leybold SV 40) de débit 40 m³/h y maintient une pression comprise entre 10 et 100 torr. Cette dernière est ajustée au moyen d'une vanne située entre l'enceinte et la pompe. Une plaque percée d'un trou central et de plusieurs trous périphériques (30 mm de diamètre) est intercalée perpendiculairement, entre les deux parois de la double enceinte. Le trou central permet le passage du brûleur et les trous périphériques assurent l'homogénéité du pompage.

La pression dans l'enceinte est contrôlée au moyen d'un manomètre (0-250 torr) et mesurée précisément grâce à une jauge capacitive (Tylan CDH-31-S12). L'enceinte de combustion est également équipée de deux passages étanches permettant l'introduction de thermocouples.



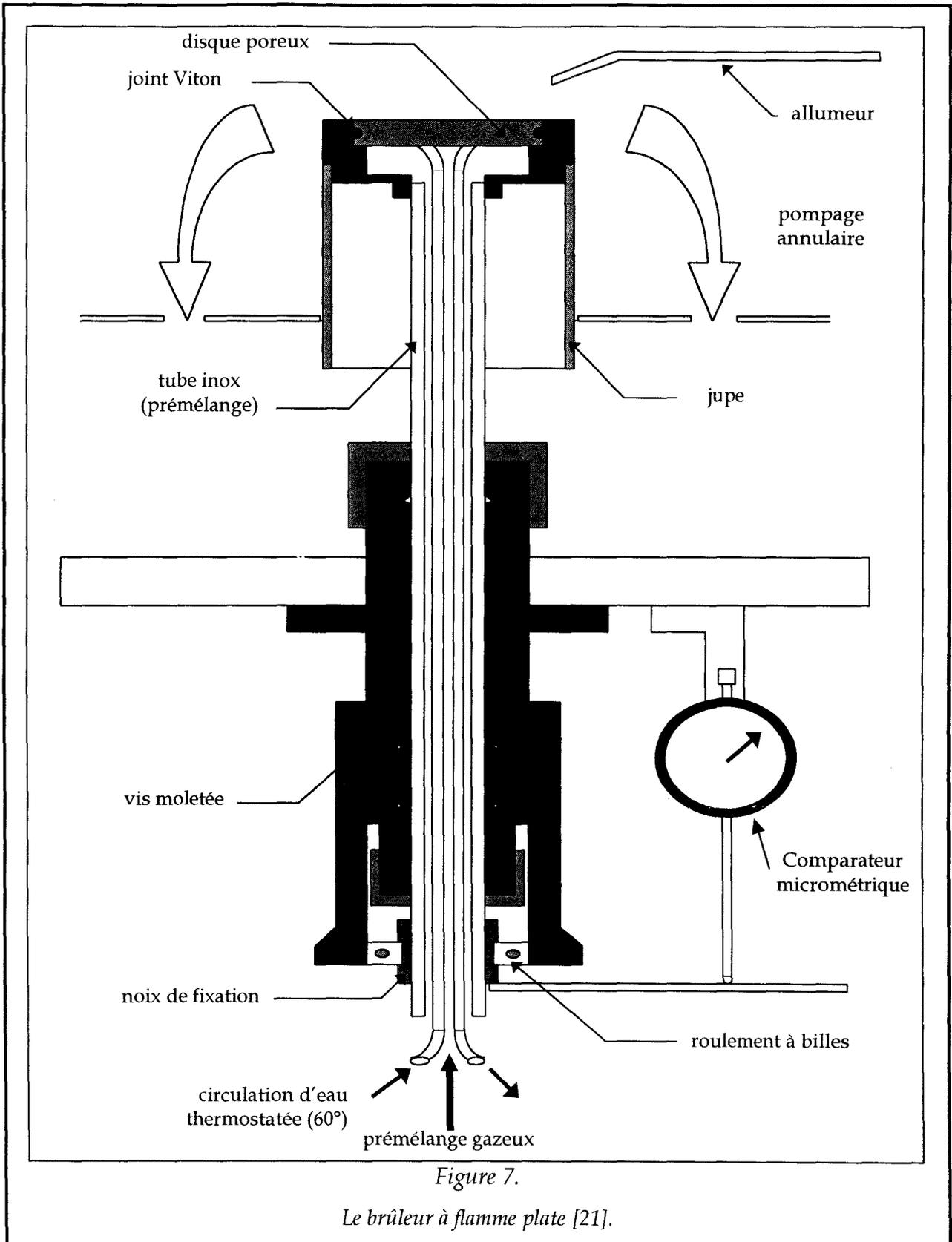


Figure 7.

Le brûleur à flamme plate [21].

II.3.b Le brûleur

Le brûleur est formé d'un tube cylindrique en acier inoxydable, dans lequel le mélange des réactifs est réalisé (figure 7). Il est surmonté d'un disque poreux en bronze fritté de granulométrie $17\ \mu\text{m}$ et de diamètre $7\ \text{cm}$ refroidi grâce à un serpentín en cuivre inséré dans sa masse, un bain thermostaté régule la température de l'eau à une valeur constante de 60°C . L'écoulement en aval du poreux est laminaire, les réactifs se déplacent dans un champ de vitesse unidirectionnel dont la direction est perpendiculaire à la surface du poreux. Lorsque la flamme est allumée, le front de flamme, siège des réactions chimiques, se déplace vers les gaz n'ayant pas encore réagi : les gaz frais. La flamme se stabilise donc au-dessus de la surface du poreux par équilibre des vitesses opposées des gaz frais et du front de flamme. La concentration des espèces et la température sont homogènes dans des plans parallèles à la surface du brûleur. La flamme est dite unidimensionnelle (ou plate), elle est structurée en trois zones bien distinctes [20].

- La zone des gaz frais se situe juste au-dessus du disque poreux. Elle est composée par les réactifs mélangés. La température dans cette zone est basse.
- La zone réactionnelle est le siège de la réaction chimique proprement dite. Les réactifs y sont consommés et les produits se forment ainsi que de nombreux intermédiaires de réaction, c'est la région la plus chaude de la flamme. Typiquement cette zone correspond à la bande lumineuse de la flamme. Elle a une épaisseur de l'ordre de $2\ \text{mm}$ à $40\ \text{torr}$ et une température d'environ $1800\ \text{K}$ pour une flamme de méthane stœchiométrique diluée à 70% .
- La zone des gaz brûlés réunit tous les produits de combustion, l'eau et le dioxyde de carbone bien sûr mais aussi les éventuels résidus carbonés, oxygénés ou azotés présents dans le cas d'une combustion incomplète. La température décroît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la zone réactionnelle.

La structure d'une flamme de méthane stœchiométrique est décrite par la figure 8.

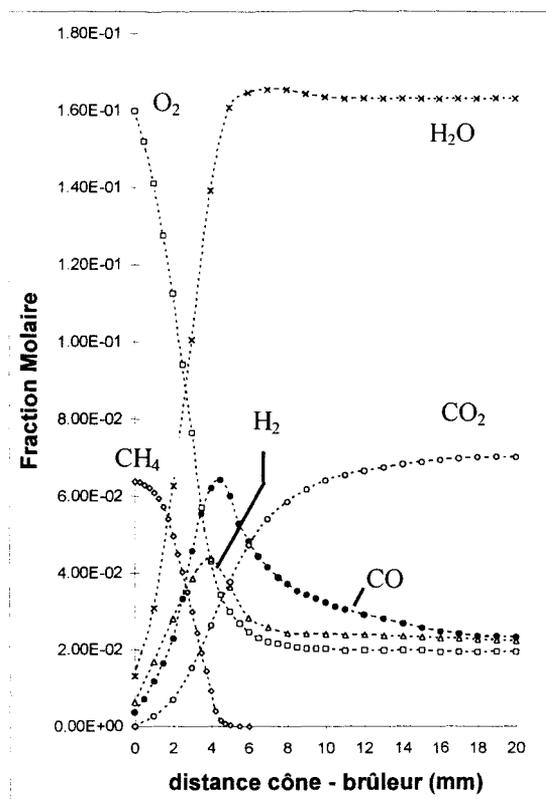


Figure 8.

Profils de concentration de quelques espèces majoritaires dans une flamme de méthane stœchiométrique, réalisée à 40 Torr par bombardement électronique [21].

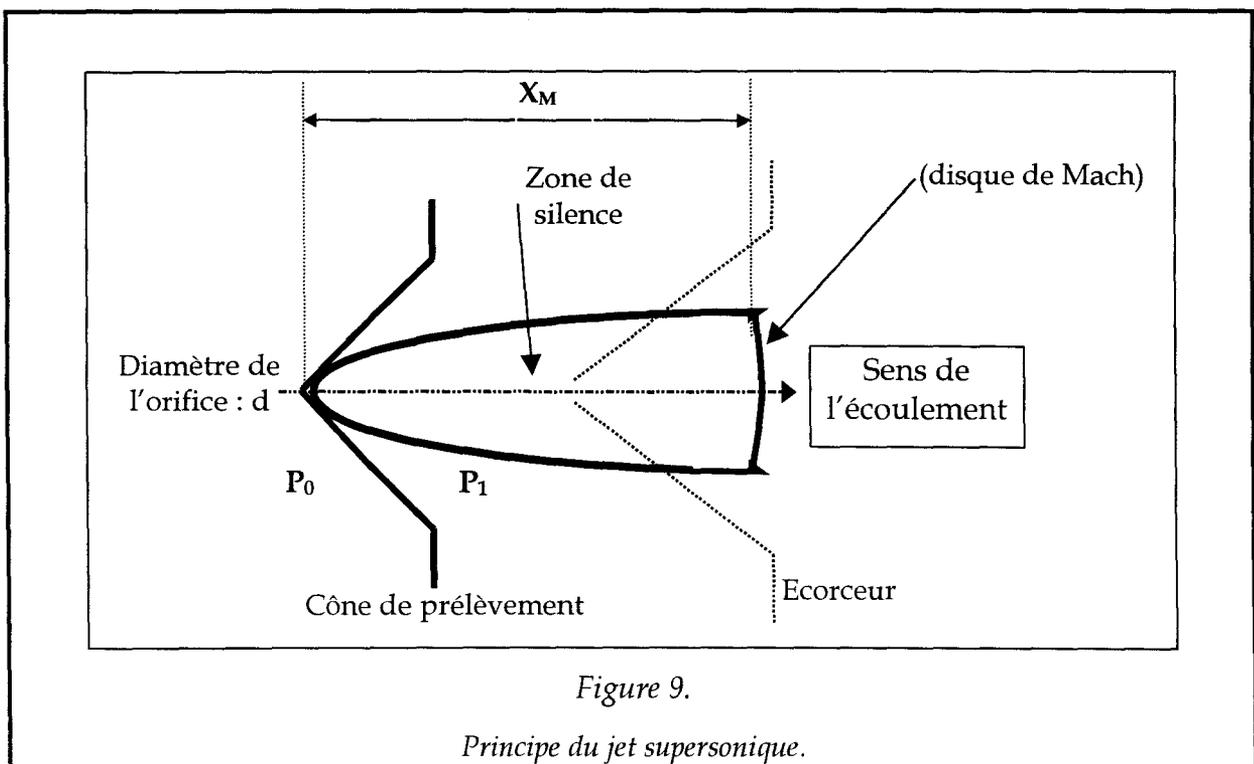
La flamme est allumée par une décharge électrique sous certaines conditions de débit et de pression afin de limiter la formation de particules de carbone qui pourraient se déposer au niveau du cône de prélèvement en quartz (cf. II.3.c). A température élevée, ces particules se manifestent par des points incandescents qui peuvent perturber la détente du gaz après le cône. Le mélange d'allumage est donc suroxygéné et très dilué, les paramètres de travail sont ensuite établis.

D'un point de vue expérimental, une étude de structure de flamme consiste à collecter des informations relatives à un maximum d'espèces impliquées (espèces stables, atomes, radicaux) et à en effectuer les profils de concentration. Le système de prélèvement est fixe dans l'enceinte, en revanche le brûleur peut être déplacé en translation grâce à une vis moletée. Sa position par rapport à la sonde de prélèvement est repérée grâce à un

comparateur micrométrique. L'enregistrement de la concentration d'une espèce en fonction de la distance cône de prélèvement-brûleur permet ainsi de tracer ces profils.

II.3.c Le système de prélèvement

L'étude des structures de flamme a pour but la construction de mécanismes chimiques (pouvant comprendre une centaine d'espèces impliquées et plusieurs centaines de réactions) qui régissent les processus de combustion. La nature réactive de certaines espèces étudiées (radicaux) impose l'utilisation d'une technique d'échantillonnage qui permettent de conserver l'état transitoire du réactif pendant la durée de l'analyse. La recombinaison en une espèce stable a souvent lieu au cours d'une collision entre deux partenaires. L'utilisation d'une extraction supersonique sous forme de jet permet, en figeant l'état transitoire par suppression des collisions, d'échantillonner le milieu réactif.



1) Principe du jet supersonique

La détente d'un gaz à travers un orifice mettant en communication un réservoir à la pression P_0 et une chambre sous un vide poussé à la pression P_1 produit un jet supersonique si les dimensions de l'orifice sont grandes comparées au libre parcours moyen des molécules dans le réservoir (en amont de l'orifice). L'écoulement du gaz en aval est structuré en plusieurs zones [22], chacune caractérisée par le nombre M de Mach, rapport entre la vitesse de l'écoulement et la vitesse du son dans le même gaz.

- La zone de silence : si $P_0 \gg P_1$, et si le diamètre de l'orifice est assez petit, M est supérieur à 1, la vitesse du gaz dans la chambre est supersonique et sa température diminue fortement. Les molécules sont toutes animées d'un mouvement rectiligne dont les directions sont comprises dans le demi-angle solide dont l'orifice est le sommet (figure 9). La fréquence des collisions entre molécules devient ainsi très faible.
- Les rares collisions avec le gaz résiduel présent dans la chambre ralentissent cependant le jet. La variable X_m est définie comme étant la distance parcourue par les molécules dans la chambre depuis l'orifice jusqu'à l'endroit où M devient inférieur à 1. Dans ce cas, la vitesse des molécules redevient subsonique. Un système d'ondes de choc se forme alors à la périphérie du jet et un front de choc, appelé disque de Mach, apparaît perpendiculairement à la direction de propagation du jet, à la distance X_m de l'orifice. Cette distance dépend du diamètre de l'orifice d , du rapport des pressions dans le réservoir P_{amont} et dans la chambre de détente P_{aval} , elle s'exprime par la relation suivante [23]:

$$X_m = 0.67d \sqrt{\frac{P_{amont}}{P_{aval}}} \quad (II.14)$$

La fréquence des collisions augmente après X_m , et donne lieu à de multiples recombinaisons qui se traduisent par une perte d'information.

Un second cône, l'écorceur, extrait la partie centrale du jet dans la zone supersonique, et la dirige vers une troisième enceinte dans laquelle une pression encore plus faible est

entretenue. Le faisceau moléculaire ainsi obtenu se propage alors dans l'enceinte d'analyse. L'état transitoire est figé.

2) Réalisation

Les gaz à analyser sont prélevés par un cône en quartz dont l'angle au sommet est de 45°. Son extrémité est percée d'un trou de 100 µm de diamètre environ et sa surface est traitée à l'acide fluorhydrique afin de minimiser les recombinaisons des espèces réactives pendant le prélèvement. Le faisceau moléculaire est créé par un système de trois enceintes qui permettent d'abaisser progressivement la pression par pompage différentiel. La première étape consiste en la détente, dans la première enceinte, du gaz prélevé dans la chambre de combustion (40-80 torr). Deux pompes turbo moléculaires (Balzers TPU 450H), de débit 450 l.s⁻¹, y maintiennent une pression de l'ordre de 10⁻⁶ torr. Le jet moléculaire parvient ensuite dans la deuxième zone de pompage à travers un écorceur en forme de cône en acier inoxydable percé en son sommet d'un orifice circulaire de 1 mm de diamètre. Une pompe turbo moléculaire (Balzers TPU 180H) de débit 180 l.s⁻¹, maintient, dans cette chambre, une pression de l'ordre de 10⁻⁷ torr. Le faisceau moléculaire passe alors dans le troisième étage où règne une pression de 10⁻⁸ torr, entretenue par une pompe turbo moléculaire (Varian V250), de débit 250 l.s⁻¹. Le système de pompage primaire est constitué de pompes à membrane sèche (Vacuubrand MD4 et MD4TC). Les pressions dans les différents étages sont mesurées à l'aide d'une jauge Pirani (Balzers TPR018, 750-10⁻⁴ torr) et d'une jauge Penning (Balzers IKR020, 10⁻⁴-10⁻¹⁰ torr). Le tableau 3 résume les conditions de pompage.

Enceinte de combustion : 80 torr	Diamètre du cône de prélèvement : 100 µm
1 ^{ere} enceinte : 10 ⁻⁶ torr	Diamètre de l'écorceur : 1 mm
2 ^{eme} enceinte : 10 ⁻⁷ torr	Distance cône écorceur : 16 mm
Spectromètre de masse : 10 ⁻⁸ torr	Valeur de X _m : 60 cm

Tableau 3.
Système de prélèvement.

II.3.d La détection par spectrométrie de masse

Le faisceau moléculaire pénètre dans la troisième enceinte du dispositif. C'est au niveau de cet étage qu'a lieu l'ionisation REMPI et la détection par le spectromètre de masse.

1) Le système laser

Le système d'ionisation (figure 10) est constitué d'un laser YAG à impulsion (Quantel YG 781C10) et d'un laser à colorant accordable (Quantel TDL 50). L'émission fondamentale à 1064 nm du laser YAG est doublée en fréquence pour obtenir la longueur d'onde de 532 nm qui permettra de pomper le laser à colorant. La cavité oscillante de ce dernier génère des impulsions dont la longueur d'onde dépend du colorant utilisé (par exemple, le colorant LDS 698 pour la gamme spectrale 660-670 nm). En sortie d'oscillateur, le faisceau traverse un double étage d'amplification et un cristal doubleur de fréquence. La durée de l'impulsion UV (300-335 nm) est typiquement de 7 ns pour une énergie par impulsion comprise entre 5 et 15 mJ et un taux de répétition de 10 Hz. La longueur d'onde du laser à colorant peut être balayée sur un trentaine de nanomètres environ avec une largeur spectrale de $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Un système d'asservissement comportant une double photodiode permet d'optimiser la position du cristal doubleur au cours du balayage en fréquence afin de conserver un bon rendement énergétique.

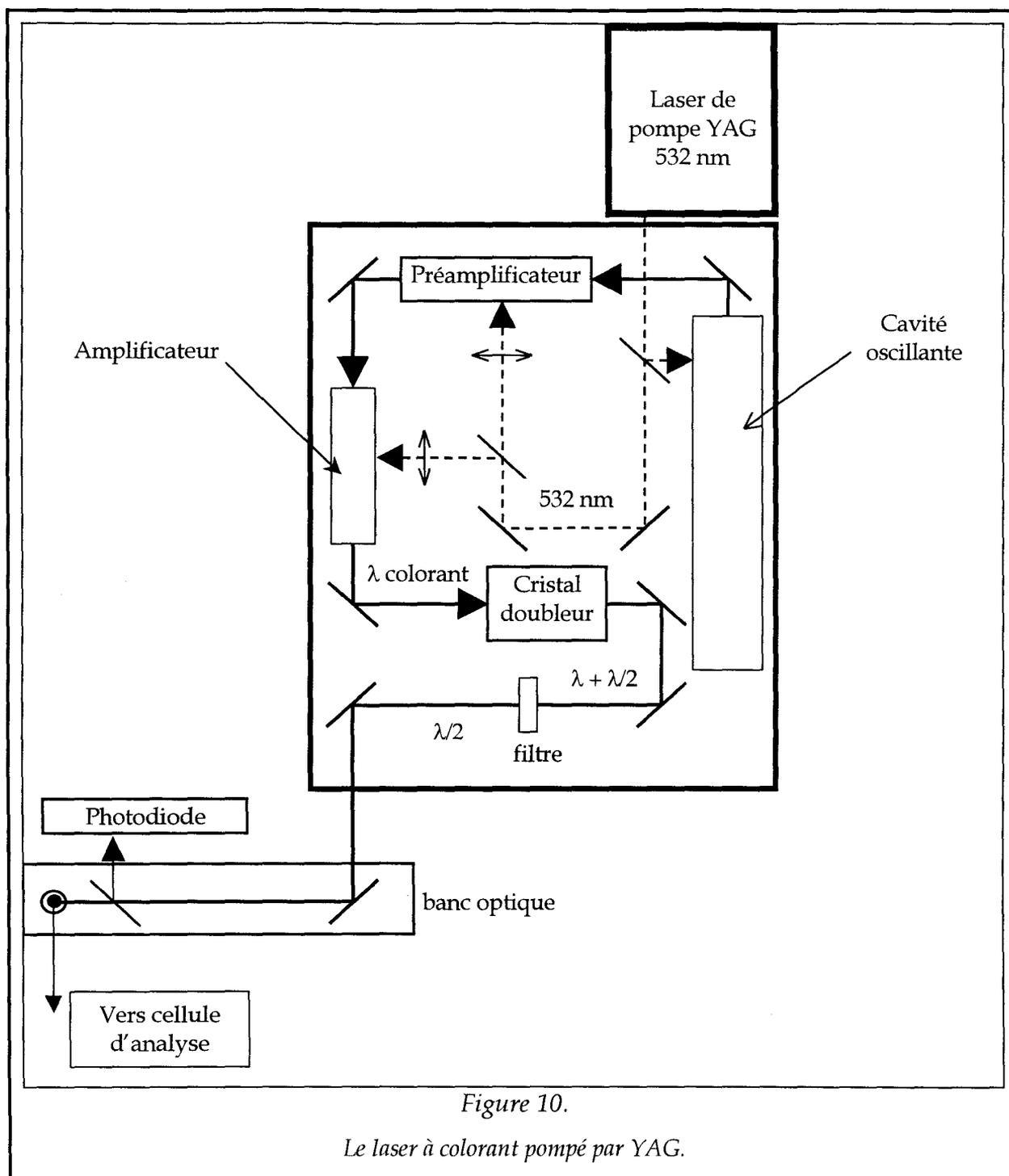


Figure 10.

Le laser à colorant pompé par YAG.

2) Le banc optique

Le faisceau UV issu du laser à colorant est dirigé vers la source d'ionisation du spectromètre de masse à travers le banc optique qui comporte trois prismes à réflexion totale (Suprasil UV Grade). Il est focalisé par une lentille plan convexe de distance focale 50 cm (Suprasil UV Grade) dans la zone d'extraction du spectromètre à travers un hublot en saphir (taux de transmission 80%). La position du point de focalisation peut être ajustée suivant les trois axes avec précision grâce à un système de déplacement micrométrique.

3) La source d'ionisation

Afin que les ions formés par photo-ionisation soient détectés par le spectromètre de masse, il est indispensable que leur production se fasse au centre de la zone d'extraction. L'alignement du jet supersonique, du laser d'ionisation et de la source du spectromètre est réalisé au moyen d'un laser hélium/néon aligné sur le cône d'extraction, l'écorceur, et le milieu de la source du spectromètre. Le laser à colorant est ensuite aligné sur ce même axe par ajustement des prismes du banc optique.

Les ions produits sont extraits puis accélérés vers la zone de vol par un ensemble de potentiels appliqués de façon continue sur les électrodes A_1 , A_2 et A_3 (cf. tableau 4). Ce type d'extraction est rendu possible grâce à la très courte durée de l'impulsion laser (7 ns) comparée au temps de séjour des ions dans la zone d'accélération (1 μ s). Le temps de vol typique des ions les plus lourds est d'environ 10 μ s, la cadence de tir du laser peut donc être utilisée à 10 Hz sans qu'il y ait recouvrement entre deux nuages d'ions successifs.

Les signaux délivrés par les galettes de microcanaux sont mesurés par un oscilloscope numérique (Lecroy 9350AM). Un amplificateur (ORTEC AC120) de gain 100 et de bande passante 10-350 MHz peut être utilisé dans le cas de très faibles signaux. L'acquisition des spectres est déclenchée sur le signal délivré par une photodiode recevant 4% de la puissance laser prélevée grâce à une lame séparatrice. De cette façon, l'intensité du signal délivré par la photodiode, directement proportionnelle à l'intensité du faisceau laser est également enregistrée.

Comme nous l'avons vu, l'ionisation obtenue par REMPI est très sélective car seules les espèces dont les niveaux d'énergie sont en résonance avec n fois la fréquence du laser seront excités. Néanmoins, la séparation des ions suivant leur masse est nécessaire afin de vérifier que l'espèce mère ne se fragmente pas et que le radical détecté n'est pas un fragment d'une espèce plus lourde.

L'étude envisagée dans le cadre de la collaboration porte sur le radical CH_3 produit dans une flamme de méthane. C'est une molécule légère ($m = 15 \text{ uma}$), les fragments qu'elle pourrait induire sont peu nombreux et facilement identifiables dans le spectre de masse en raison de la grande résolution disponible dans la gamme des faibles masses. Le spectromètre de masse à temps de vol est alors utilisé dans le mode linéaire.

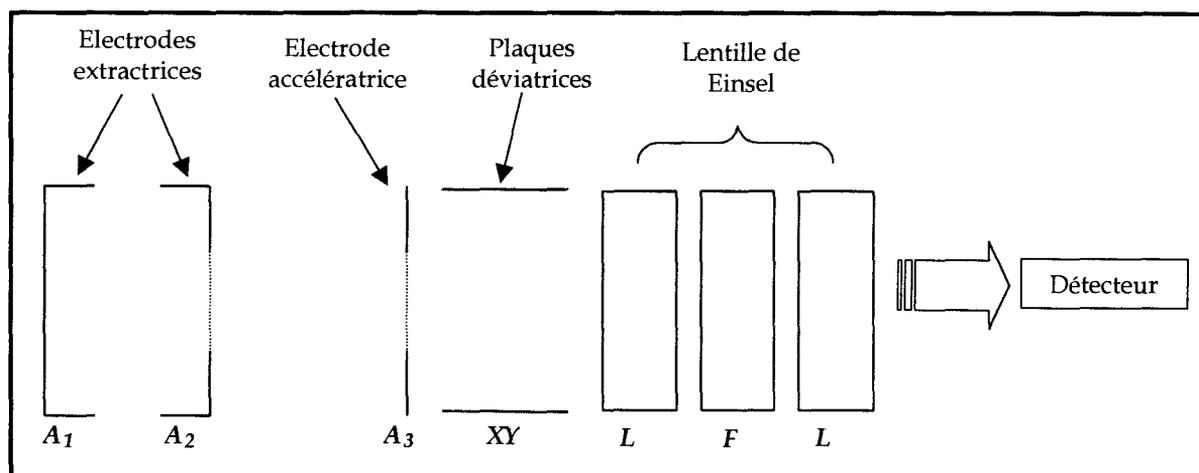
III RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les études ont porté sur le radical CH_3 produit au sein de flammes de méthane et d'éthane. Le méthane, composé majoritaire du gaz naturel fait l'objet de nombreuses études de structure de flamme. D'autre part, l'étude spécifique des flammes d'éthane permet d'aborder les problèmes liés aux possibilités de fragmentation de C_2H_6 en CH_3 lors de l'ionisation par impact électronique ou par REMPI. CH_3 est donc une molécule qui présente un intérêt majeur dans la compréhension des processus de combustion des hydrocarbures. De plus, les mécanismes de recombinaison peuvent donner naissance à des chaînes carbonées plus lourdes aboutissant à la formation de précurseurs de suies [18]. Le radical méthyle est caractérisé par une forte prédissociation de ses états électroniques excités, interdisant toute détection par fluorescence induite par laser [12]. C'est pourquoi ce radical est détecté soit par impact électronique, soit par la technique REMPI. Dans ce dernier cas, il faut préciser que la détection de CH_3 est généralement réalisée in situ, c'est à dire que l'ionisation est produite directement dans la flamme. Les ions ou les électrons sont alors captés par des électrodes [12,24]. Cependant, il a été montré que la réponse des électrodes était fortement dépendante de la température [24]. Cet inconvénient est bien sûr absent avec la technique REMPI que nous avons mise en œuvre.

La présentation des résultats s'organise autour de trois thèmes. Nous avons d'abord réalisé un spectre d'excitation du radical autour de la fréquence d'absorption de différentes bandes. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude en énergie. La discussion des pentes observées expérimentalement permet de retrouver les conclusions de la discussion sur le modèle théorique présenté au paragraphe I.I.2. Enfin, la réalisation de profils de concentration de CH_3 dans la flamme permet de comparer les résultats obtenus avec le spectromètre de masse quadripolaire.

Les conditions expérimentales associées au spectromètre de masse à temps de vol (potentiels appliqués, acquisition des spectres) sont en partie communes à toutes les études menées. En revanche, elles sont ré-optimisées dès que la position du faisceau laser varie à l'intérieur de la zone d'extraction. Cette précaution garantit que les conditions de Wiley et McLaren sont toujours respectées et que la résolution reste maximum. Le tableau 4

résume l'ordre de grandeur des différents potentiels appliqués, il est accompagné d'un schéma rappelant le nom des électrodes.



ELECTRODE	POTENTIEL (Volt)
Electrode A ₁	3900
Electrode A ₂	3350
Electrode A ₃	0
Plaques déviateuses XY	70
Potentiel de référence (liner) L	0
Electrode centrale de la lentille de Einsel, F	2300
Détecteur	-3350

Tableau 4.
Conditions expérimentales typiques.

L'enregistrement de la quantité d'ions CH₃⁺ parvenant sur le détecteur se fait à partir de la mesure soit de l'intensité du pic à la masse 15, soit par le calcul de son aire. Différents essais préliminaires ont montré que la reproductibilité des résultats était bien meilleure en mesurant l'aire du pic de masse 15. Cette dernière est en réalité composée de 3 signaux. La contribution principale est due à l'ionisation résonante du radical CH₃ produit lors de la combustion. Les deux autres contributions sont l'ionisation multiphotonique non résonante de ce même radical ainsi qu'une composante résiduelle, détectée même en

l'absence de flamme. Ces contributions non résonantes ont été prises en compte lors de l'exploitation des résultats, et leur origine est détaillée dans les chapitres III.1.b et III.3.b.

III.1 Spectres d'excitation

III.1.a La spectroscopie de CH₃

De nombreuses études spectroscopiques [25] ont permis de connaître la géométrie et la configuration électronique du radical CH₃. Hudgens et col. en résument les propriétés [26] :

CH₃ est une molécule plane. La configuration électronique de l'état fondamental est la suivante :

$$\boxed{(1s a_1')^1 (2s a_1')^2 (2p e')^4 (2p a_2'')^1} \quad (\text{II.15})$$

L'étude de ses opérations de symétrie permet de la classer dans le groupe de symétrie D_{3h}. L'état fondamental est non symétrique, il est noté $\tilde{X}A_2''$. Le radical CH₃ possède un état électronique excité de valence formé lors du transfert d'un électron $2p e'$ vers l'orbitale $2p a_2''$. Le passage de l'état fondamental à cet état noté $\tilde{A}^2 E'$ n'est permis que par une transition multiphotonique.

Le modèle de l'atome unifié permet d'établir le diagramme de corrélation entre CH₃ et l'atome de Fluor (figure 11) [26].

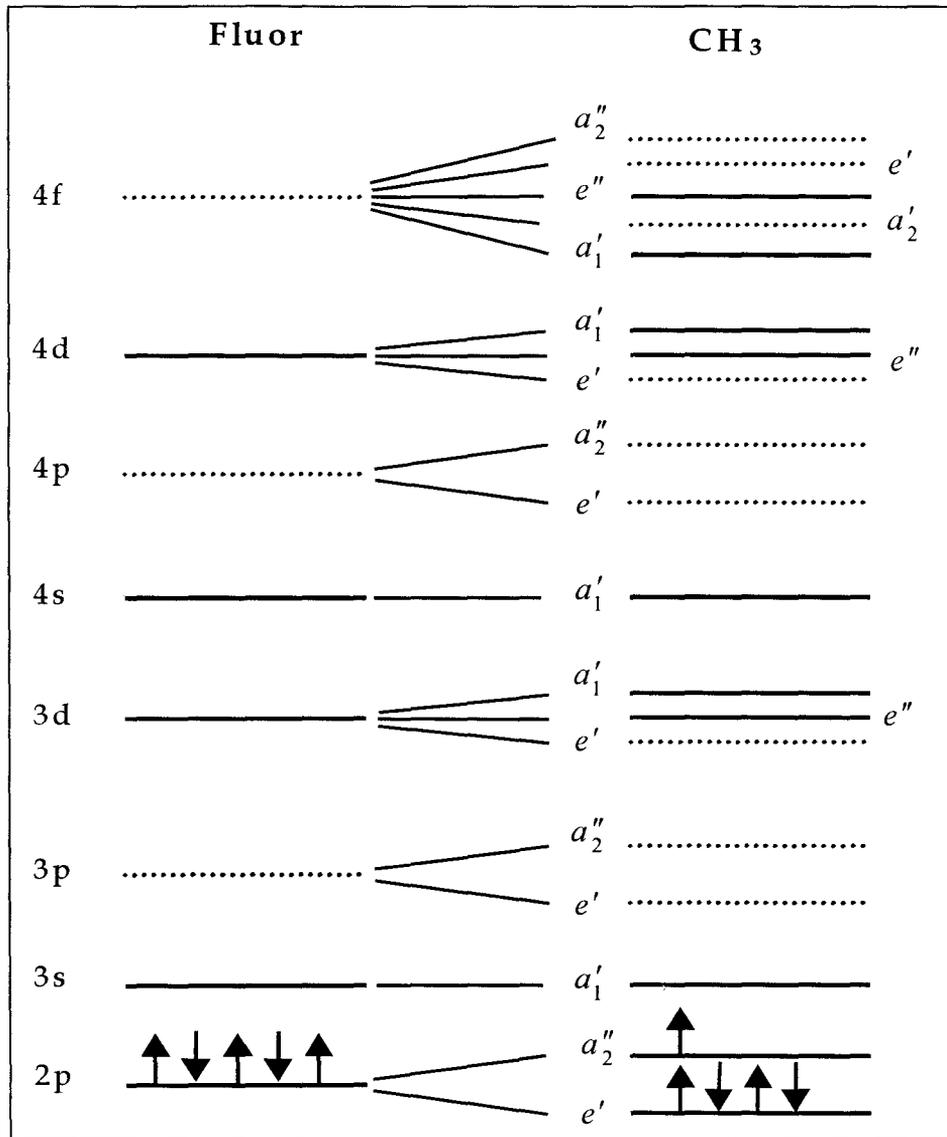


Figure 11.

Diagramme de corrélation entre l'atome de Fluor et le radical CH_3 .

Tous les niveaux d'énergie supérieure représentés sont des états de Rydberg. Les niveaux accessibles par absorption d'un seul photon à partir de l'état fondamental sont représentés en trait plein. Ceux qui nécessitent une absorption à deux photons sont représentés en pointillés.

Les règles de sélection sont présentées dans le tableau 5 dans lequel K et N sont les nombres quantiques de ro vibration et de rotation. Elles mettent en évidence un avantage certain de l'ionisation multiphotonique résonante. Il s'agit de la possibilité de

sonder des états excités de la molécule non accessibles lors d'une absorption à un seul photon. A partir de l'état fondamental, les seules transitions à un photon autorisées se font vers des niveaux de symétrie $2A_1'$ et $2E''$. En revanche, les transitions à 2 ou 3 photons sont autorisées vers les niveaux de symétrie $2A_2'$, $2A_2''$ et $2E'$. Les transitions autorisées sont encore plus nombreuses lorsqu'il s'agit d'une absorption à trois photons. D'une façon générale, le nombre d'interdictions diminue quand le nombre de photons participant à la transition augmente.

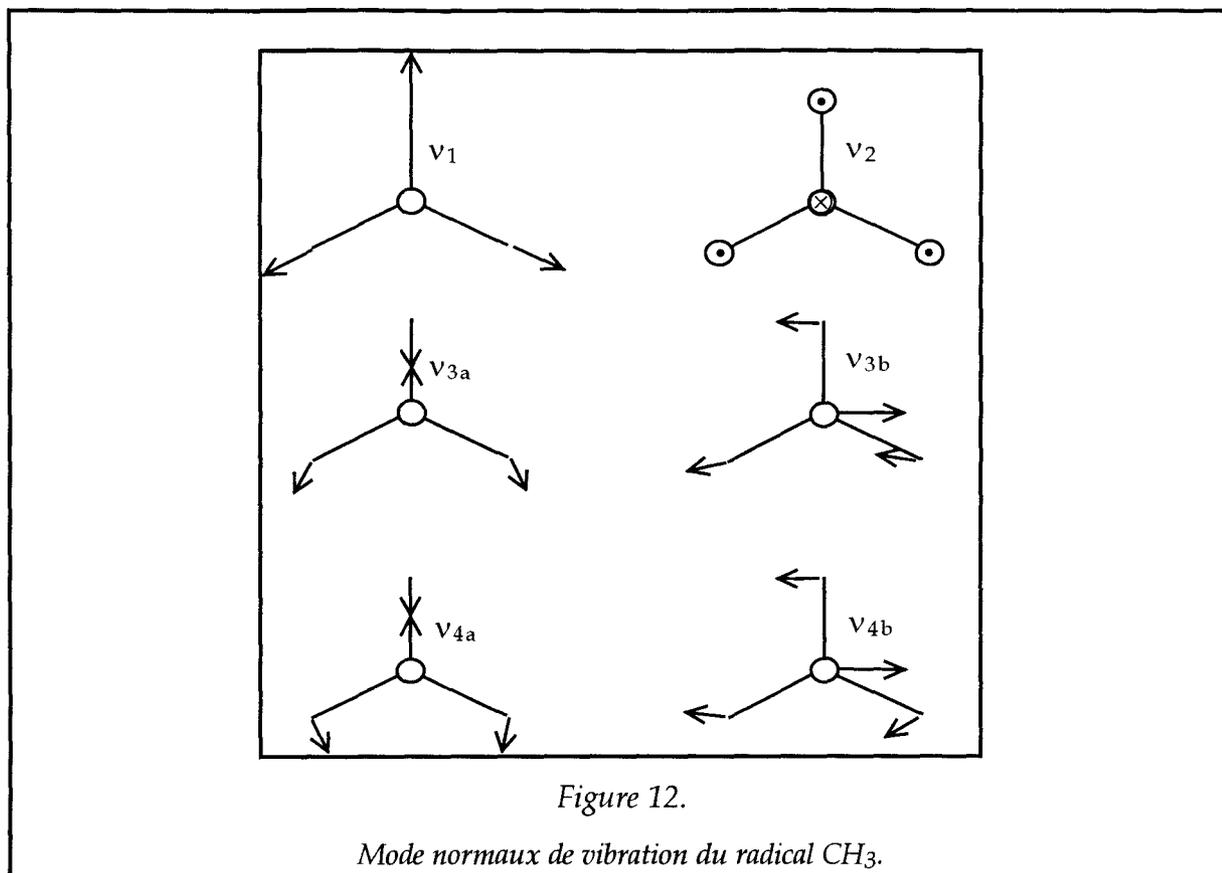
Etat vibronique final.	Nombre de photons simultanément absorbés		
	Un photon	Deux photons	Trois photons
${}^2A'_1$	$\Delta K = 0$ $K = 0; \Delta N = \pm 1$ $K \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1$	Interdit	$\Delta K = 0$ $K = 0; \Delta N = \pm 1, \pm 3$ $K \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
${}^2A''_1$	Interdit	$\Delta K = 0$ $K = 0; \Delta N = \pm 1$ $K \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta K = \pm 3$ $K'' = 0; \Delta N = \pm 1, \pm 3$ $K'' \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
${}^2A'_2$	Interdit	Interdit	$\Delta K = 0$ $K = 0; \Delta N = \pm 0, \pm 2$ $K \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
${}^2A''_2$	Interdit	$\Delta K = 0$ $K = 0; \Delta N = 0, \pm 2$ $K \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta K = \pm 3$ $K'' = 0; \Delta N = \pm 0, \pm 2$ $K'' \neq 0; \Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
E'	Interdit	$\Delta K = \Delta l = \pm 1$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta K = 2(-\Delta l) = \pm 2$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$
E''	$\Delta K = \Delta l = \pm 1$ $\Delta N = 0, \pm 1$	$\Delta K = 2(-\Delta l) = \pm 2$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta K = \Delta l = \pm 1$ $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$

Tableau 5.

Règles de sélection des transitions depuis l'état fondamental vers des niveaux de symétrie différente.

L'activité vibrationnelle de radical CH_3 est décrite par 6 modes normaux de vibration (figure 12) [27] :

- ν_1 est le mode normal d'élongation symétrique qui correspond à l'étirement symétrique de chaque liaison C-H.
- ν_2 est le mode normal de déformation hors du plan de la molécule. C'est la vibration de l'atome de carbone perpendiculairement au plan formé par les trois atomes d'hydrogène.
- ν_3 et ν_4 sont deux modes normaux d'élongation non symétriques dégénérés.



Le mode de vibration le plus bas en énergie est ν_2 [28]. C'est celui qui est principalement mis en évidence dans cette étude. Certaines de ces transitions rovibroniques particulières sont définies par :

- La transition fondamentale notée 0_0^0 caractérise le passage de l'état vibrationnel de base ($\nu_2'' = 0$) de l'état électronique fondamental vers le même état ($\nu_2' = 0$) de l'état électronique excité. Sa position spectrale peut être prédite par la formule de Rydberg donnée au paragraphe I.4.

- Les bandes chaudes représentent l'ensemble des transitions entre états électroniques telles que $\Delta \nu_2 = 0$ et $\nu_2'' \neq 0$. La position spectrale de ces bandes chaudes dépend dans ce cas du mode de vibration actif, ν_2 dans le cas de CH_3 , qui nous intéresse ici.

Quelques travaux déterminants ont contribué à la connaissance des états excités de la molécule CH₃ [26-30]. Il s'agit notamment des recherches réalisées par Diguseppe et col. [29] et par Danon et col. [30]. Elles mettent en évidence les performances et l'intérêt de la spectroscopie REMPI. Dans ces travaux, CH₃ est produit par photodissociation de CH₃I (Danon et col.), ou par pyrolyse du diméthyle sulfoxyde (Diguseppe et col., Hudgens et col.). L'ionisation est réalisée suivant différents mécanismes REMPI au moyen d'un laser accordable dont l'énergie est de l'ordre de 10 mJ et les ions sont détectés grâce à un spectromètre de masse quadripolaire. Les différents processus étudiés sont présentés dans le tableau 6.

Transition depuis l'état fondamental vers l'état	Processus ($n+m$)	Longueur d'onde (nm)	Energie de m photons (cm ⁻¹)
$3s^2A'_1$	(1+1) ^b	215,9	46310
$3p^2A''_2$	(2+1) ^a	333,4	59972
$3d^2E''$	(3+1) ^c	450,9	66530
$4p^2A''_2$	(2+1) ^a	286,3	69837
$4s^2A'_1$	(3+1) ^c	422	71086
$4d^2E''_2$	(3+1) ^c	416	72110
$4f^2E'$	(2+1) ^a	275,8	72508
$5f^2E'$	(2+1) ^a	266,8	74961

Tableau 6.

Transitions observées (a) est Hudgens, (b) Danon, (c) Diguseppe.

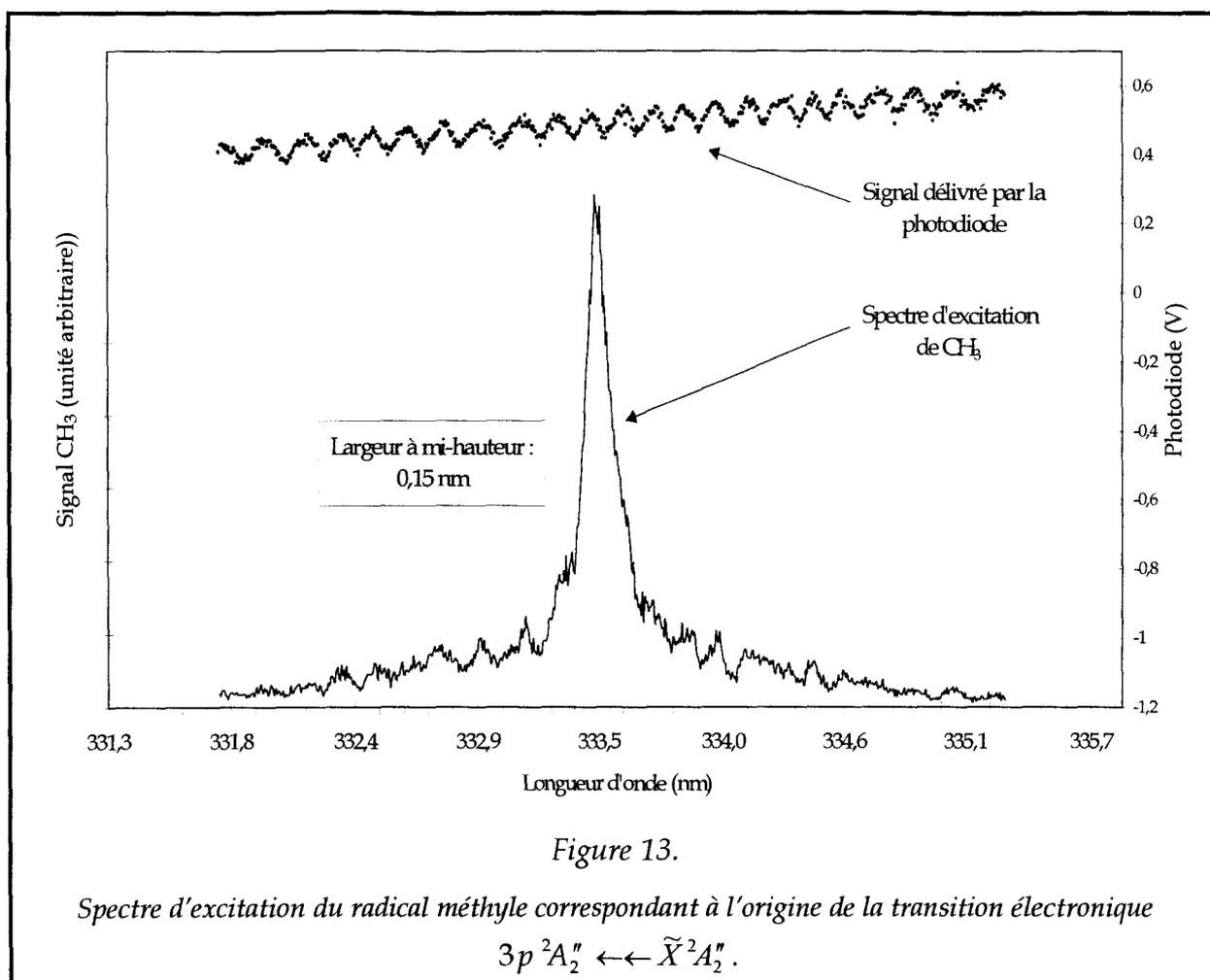
Trois processus REMPI différents permettent l'ionisation du radical CH₃. Le mécanisme (1+1) offre certainement le meilleur rendement d'ionisation car un seul photon suffit à exciter la molécule. Mais il est néanmoins difficile à mettre en œuvre dans la pratique car c'est un processus à deux couleurs qui nécessite l'utilisation de deux lasers différents. Le mécanisme (3+1) utilisé par Diguseppe possède sans doute le rendement

d'ionisation le plus faible. Nous avons donc choisi d'étudier CH_3 selon le mécanisme (2+1) qui fait intervenir plusieurs transitions vibrationnelles de la bande $3p^2A_2'' \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$.

III.1.b La bande de rovibration $3p^2A_2'' \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$

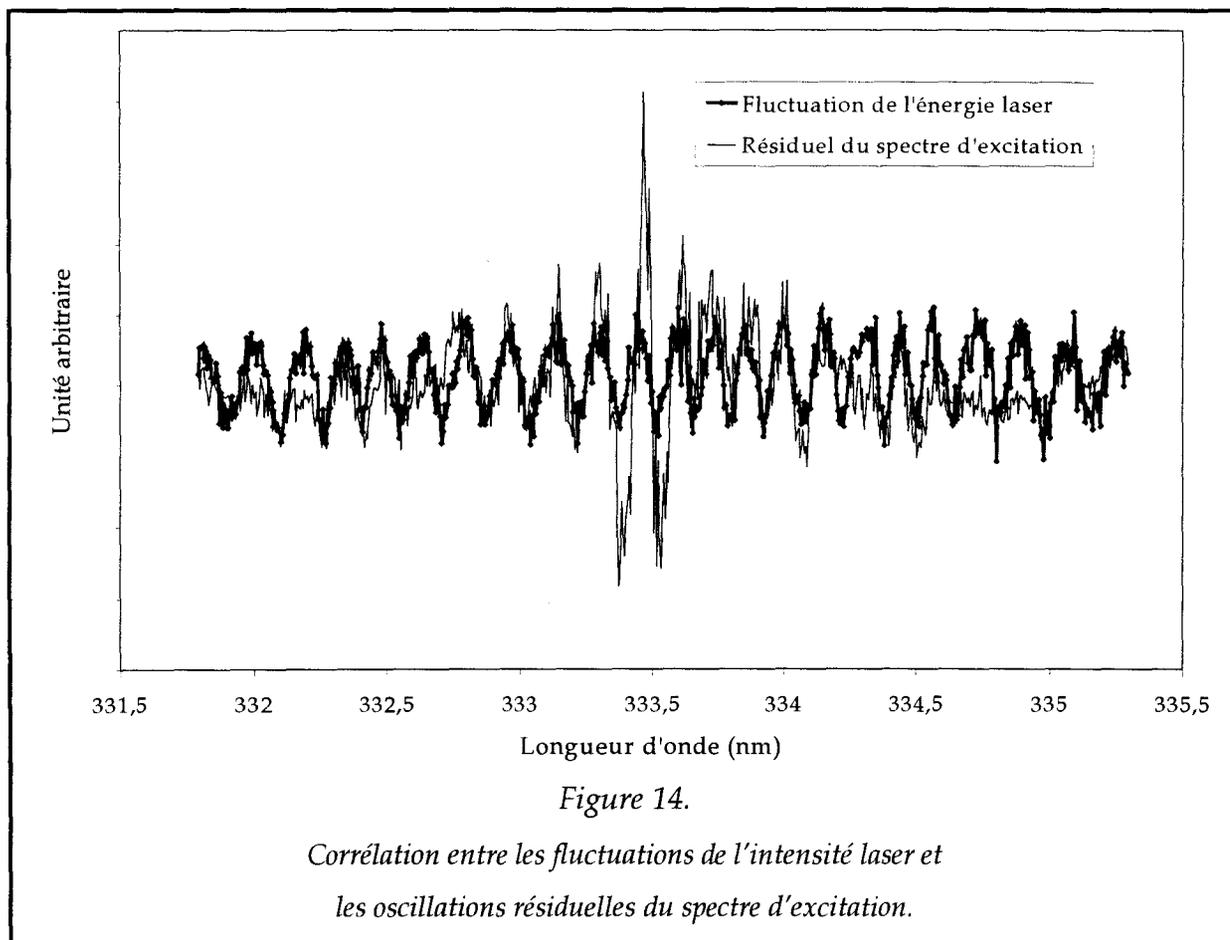
1) La transition fondamentale $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$

Le spectre d'excitation de CH_3 est réalisé en condition de flamme de prémélange $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ stœchiométrique. Le débit volumique total des réactifs est $334,4 \text{ l.h}^{-1}$ et la pression dans l'enceinte de combustion est de 80 torr. Le cône de prélèvement échantillonne la zone la plus riche en radical méthyle, la zone réactionnelle. Le domaine spectral exploré se situe entre 331,8 nm et 335,3 nm. L'énergie du laser varie en fonction de la longueur d'onde, elle vaut environ 7 mJ par impulsion à 335 nm. Le signal correspondant au pic de masse 15 uma est moyenné pendant 80 tirs laser (8 secondes), et transféré vers l'ordinateur qui en calcule l'aire. La position du faisceau laser dans la source d'ionisation est corrigée car elle varie lors des grands balayages spectraux. La longueur d'onde présentée sur les spectres a été corrigée grâce au calibrage de la longueur d'onde du laser effectué préalablement sur une transition à deux photons de l'atome d'hydrogène ($\lambda = 205,1 \text{ nm}$) [31].



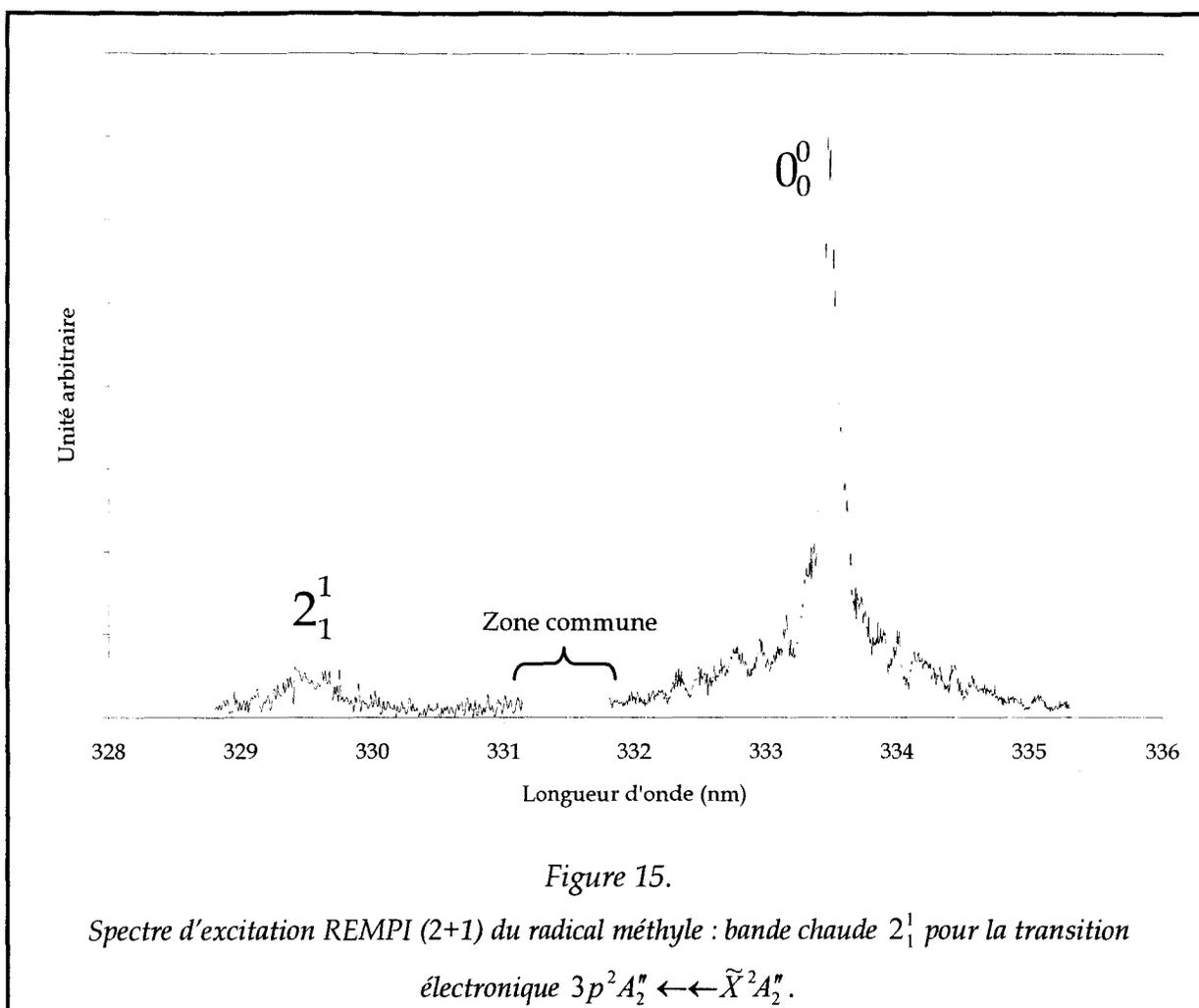
La figure 13 présente le spectre d'excitation de la transition $3p^2A_2'' \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$. Le maximum d'absorption se situe à 333,46 nm et la largeur à mi-hauteur est de 0,15 nm. Le rapport signal sur bruit est d'environ 40. Les oscillations présentes sur le spectre sont induites par les fluctuations de l'énergie laser. La figure 14 montre l'accord qui existe entre ces fluctuations et les oscillations résiduelles du spectre. Le signal résiduel a été obtenu en soustrayant le spectre d'excitation lissé au spectre brut et la ligne de base des fluctuations de puissance du laser a également été soustraite pour apparaître sur la figure 14. La prise en compte de cet effet reviendrait à normaliser l'ensemble du spectre par cette fluctuation. Cette normalisation n'est pas simple car la dépendance du signal ionique en fonction de l'intensité laser incidente est imposée par le processus d'ionisation. L'ionisation à une longueur d'onde proche de la résonance est gouvernée par le processus résonant (REMPI), la dépendance en intensité peut alors être déduite de l'étude en énergie (cf.

paragraphe I.I.2). En revanche, les signaux enregistrés pour des longueurs d'ondes éloignées de la résonance (typiquement 1 nm) sont gouvernés par une ionisation non résonante (MPI) à trois photons. La dépendance en intensité est donc fonction de I^3 . En pratique, aucune correction de l'intensité laser n'est apportée au spectre d'excitation, mais la corrélation entre les oscillations est systématiquement vérifiée.



2) La bande chaude $3p^2A_2'' 2_1^1 \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$

Lors de cette étude, il nous a été possible d'observer également la structure vibrationnelle de l'état $3p^2A_2''$ (figure 15) entre 328,8 nm et 335,3 nm.



Le spectre d'excitation de la bande chaude 2_1^1 a été obtenu dans les mêmes conditions expérimentales de flammes que celles utilisées pour établir le spectre précédent. Le maximum correspondant à la transition $3p^2A_2'' 2_1^1 \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$ se situe vers 329,47 nm. La largeur à mi-hauteur vaut environ 0,4 nm.

L'enregistrement de la figure 15 correspond à la superposition de deux enregistrements différents. En effet, lors du balayage spectral entre 328 et 335 nm, l'axe du faisceau laser subissait une déviation très importante et il a été nécessaire de procéder à un réalignement intermédiaire. De plus l'énergie par impulsion laser n'est pas constante pendant le balayage (13 mJ à 329 nm contre 7 mJ à 333 m). Afin de rendre ces spectres concordants, nous avons choisi de les faire coïncider sur leur partie commune (de 331,1 nm à 331,8 nm) en multipliant par un facteur correctif le spectre autour de 333 nm. Cette correction n'est pas une normalisation, dans le sens où le facteur multiplicatif ne tient pas compte du mécanisme responsable de l'ionisation (cf. discussion du paragraphe précédent).

Il s'agit simplement de retrouver la même amplitude d'oscillations sur les deux spectres au niveau de leur partie commune, non visible sur la figure 15 pour des raisons de lisibilité.

Le maximum correspondant à la transition $3p\ ^2A_2''\ 2_1^1 \leftarrow \leftarrow \tilde{X}\ ^2A_2''$ se situe vers 329,47 nm. La largeur à mi-hauteur vaut environ 0,4 nm. La comparaison de la position des maximums, des largeurs à mi-hauteur et du rapport signal sur bruit avec les travaux de Hudgens [26] est présentée dans le tableau 7.

	$3p\ ^2A_2''\ 0_0^0 \leftarrow \leftarrow \tilde{X}\ ^2A_2''$			$3p\ ^2A_2''\ 2_1^1 \leftarrow \leftarrow \tilde{X}\ ^2A_2''$		
	$\lambda^{max}(nm)$	$\Delta\lambda (nm)$	S/B	$\lambda^{max}(nm)$	$\Delta\lambda (nm)$	S/B
Hudgens et col	333,4	0,15	50	329,4	0,4	5
Ce travail	333,46	0,15	40	329,47	0,35	3

Tableau 7.
 λ^{max} : longueur d'onde du maximum.
 $\Delta\lambda$: largeur à mi-hauteur.
S/B : rapport signal sur bruit.

Les largeurs de raies ainsi que la position des maxima mesurées sur nos spectres présentent un bon accord avec celles données par Hudgens. Pour estimer le bruit, nous avons considéré le signal obtenu à la masse 15 lorsque le laser était désaccordé de 1 nm par rapport au sommet du pic. Cependant, plusieurs facteurs sont à prendre en compte à cette longueur d'onde : le bruit de la chaîne de mesure, une contribution de type multiphotonique non résonante (MPI) inévitable et enfin, une légère contribution REMPI persistante dans les ailes de la raie. Nous constatons que les rapports S/B entre les mesures de Hudgens et les nôtres sont du même ordre de grandeur bien que la méthode de production du radical CH_3 qu'il utilise (pyrolyse du diméthyle sulfoxyde) soit nettement plus efficace que la nôtre.

Discussion (mesure de température) : Le spectre d'excitation obtenu par la technique d'ionisation REMPI (2+1) nous permet via une comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux de Hudgens [25], d'estimer la température du jet supersonique. L'intensité relative des transitions 0_0^0 et 2_1^1 reflète, aux forces de raie près, le rapport des populations des deux états rovibroniques considérés. Si $I(0_0^0)$ et $I(2_1^1)$ représentent respectivement les intensités de

la transition fondamentale et celle de la bande chaude 2_1^1 , F le rapport des forces de raie, $h\nu_2$ (603 cm^{-1}) l'énergie du mode normal de vibration ν_2 [28], k ($0,7 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) la constante de Boltzmann et T (K) la température, nous pouvons écrire :

$$\frac{I(0_0^0)}{I(2_1^1)} \propto F e^{\frac{h\nu_2}{kT}}$$

L'intensité relative des deux raies considérées observées sur les spectres de Hudgens [25], réalisés à température ambiante (300 K) permet de déduire que $F \approx 1$. Cela signifie que les forces de raie des transitions rovibroniques 0_0^0 et 2_1^1 sont comparables. En utilisant cette hypothèse, et le rapport d'intensité (13/1) mesuré sur nos spectres expérimentaux, nous calculons que la température vibrationnelle de CH_3 dans le jet vaut 340 K. En fait, le rapport d'intensité expérimental est affecté d'une erreur de l'ordre de 50% due à la procédure de recalage entre les deux spectres, on en déduit alors que la température est comprise entre 250 K et 450 K.

La valeur obtenue $T \approx 350 \text{ K}$, qui est à comparer à la température d'équilibre ($T_{\text{rot}} = T_{\text{vib}} = T_t$) T_0 de la flamme (environ 1800 K [20]), montre clairement qu'il y a expansion supersonique. Cette valeur est toutefois plus élevée que la température de translation $T_t \approx 50 \text{ K}$ calculée dans les conditions expérimentales de notre jet [32]. Ce résultat est en accord avec le fait que la relaxation collisionnelle des états de vibration est peu efficace et conduit toujours à une température de vibration supérieure aux températures de rotation et de translation, suivant les relations :

$$T_t < T_{\text{rot}} \lll T_{\text{vib}} < T_0$$

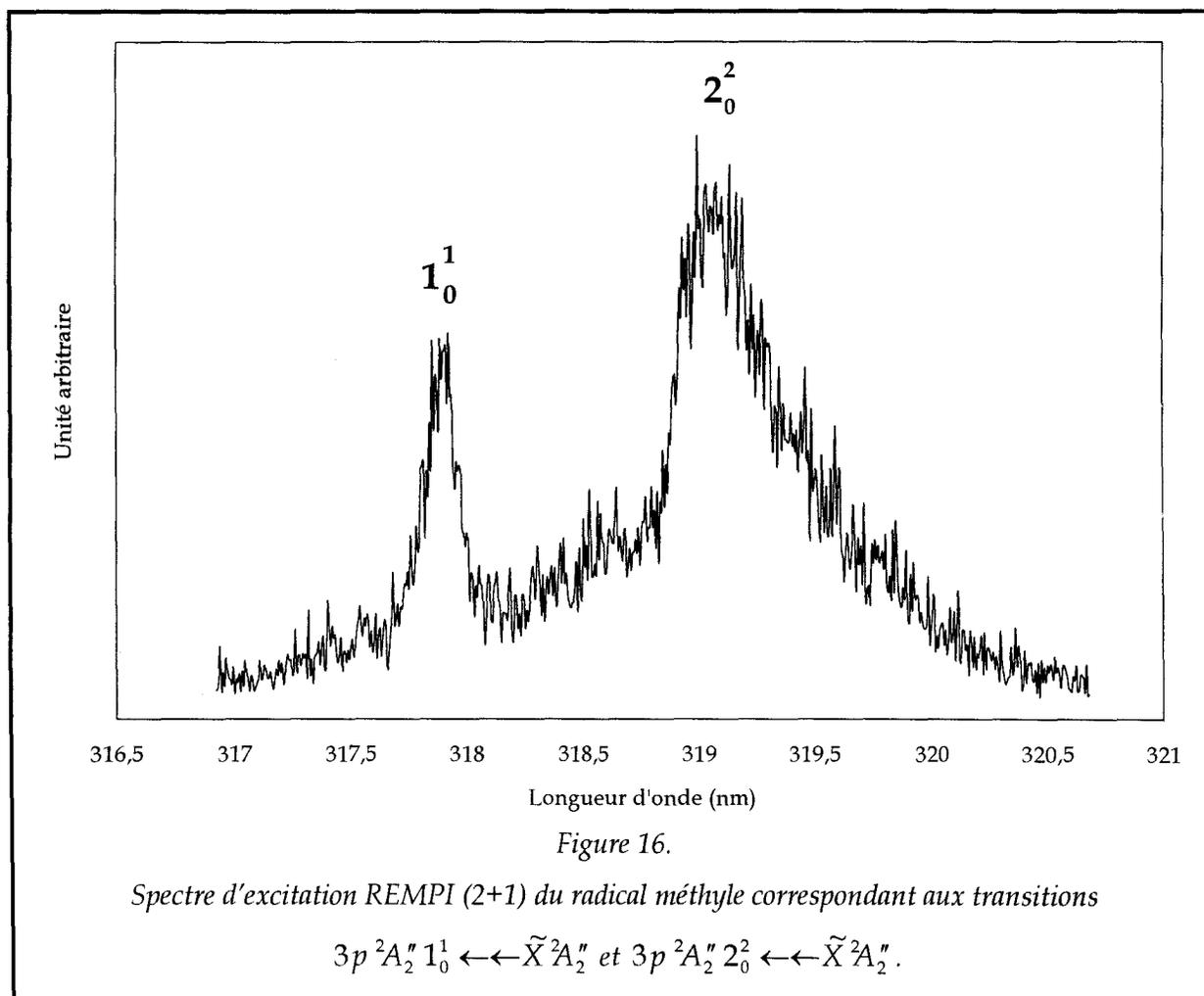
Le refroidissement, observé dans nos expériences et produit par le jet supersonique correspond alors typiquement à ceux trouvés dans la littérature notamment par P.N. Bajaj et col. [32] et Luijks et col. [33]. A partir d'un réservoir à température ambiante (300 K), les premiers auteurs calculent une température vibrationnelle de 180 K et les seconds déterminent expérimentalement une température limite de 170 K.

S'agissant de la température rotationnelle, nous ne pouvons pas la déduire du spectre d'excitation à cause de la forte pré-dissociation de l'état électronique excité.

Heinze et col. [34] en font la cause principale de l'élargissement de la transition fondamentale 0_0^0 .

3) La structure vibrationnelle

Nous avons également été amenés à réaliser le spectre d'excitation de CH_3 faisant intervenir les transitions $3p\ ^2A_2''\ 1_0^1 \leftarrow \tilde{X}\ ^2A_2''$ et $3p\ ^2A_2''\ 2_0^2 \leftarrow \tilde{X}\ ^2A_2''$. Le colorant a donc été changé (rhodamine 640) pour permettre au laser d'atteindre une gamme de longueur d'onde comprise entre 300 nm et 325 nm. La figure 16 présente le spectre d'excitation de CH_3 entre 316,9 nm et 320,7 nm.



Ce spectre a été réalisé dans les mêmes conditions expérimentales de flammes que les enregistrements précédents (flamme de méthane stœchiométrique, 80 torr), le signal correspondant à l'aire du pic de masse 15 étant moyenné pendant 50 tirs laser.

La comparaison de l'écart entre les positions des maxima (1,2 nm) et les rapports S/B sont en très bon accord avec ceux observés dans les travaux de Hudgens [25]. Les largeurs à mi-hauteur des transitions mesurées sur nos spectres présentent cependant une différence de l'ordre de 25% ce qui peut s'expliquer par une légère saturation des transitions. Pour estimer le bruit, nous avons considéré comme précédemment le signal obtenu à la masse 15 lorsque le laser était désaccordé de 1 nm par rapport au sommet du pic.

A notre connaissance, il s'agit de la première détection de CH₃ dans une flamme utilisant ces transitions. Dans la gamme spectrale utilisée (300-325 nm) un certain nombre de radicaux peuvent être excités par des processus (n+m) REMPI en particulier CH₂ et CH. Notre intérêt concernait davantage le radical méthylène connu pour être très difficilement détectable par fluorescence induite par laser ou par impact électronique/spectrométrie de masse. Dans la suite nous avons tenté d'exciter ce radical autour de 318 nm selon un processus (2+1) REMPI faisant appel à des états électroniques récemment mis en évidence par K.K. Irikura et col. [35]. Il s'agit des états 3p (origine : 311,8 nm) et 4p (origine : 269,27 nm). Nous reviendrons plus en détail sur ces expériences dans le paragraphe III.3.c.

III.2 Etude en énergie

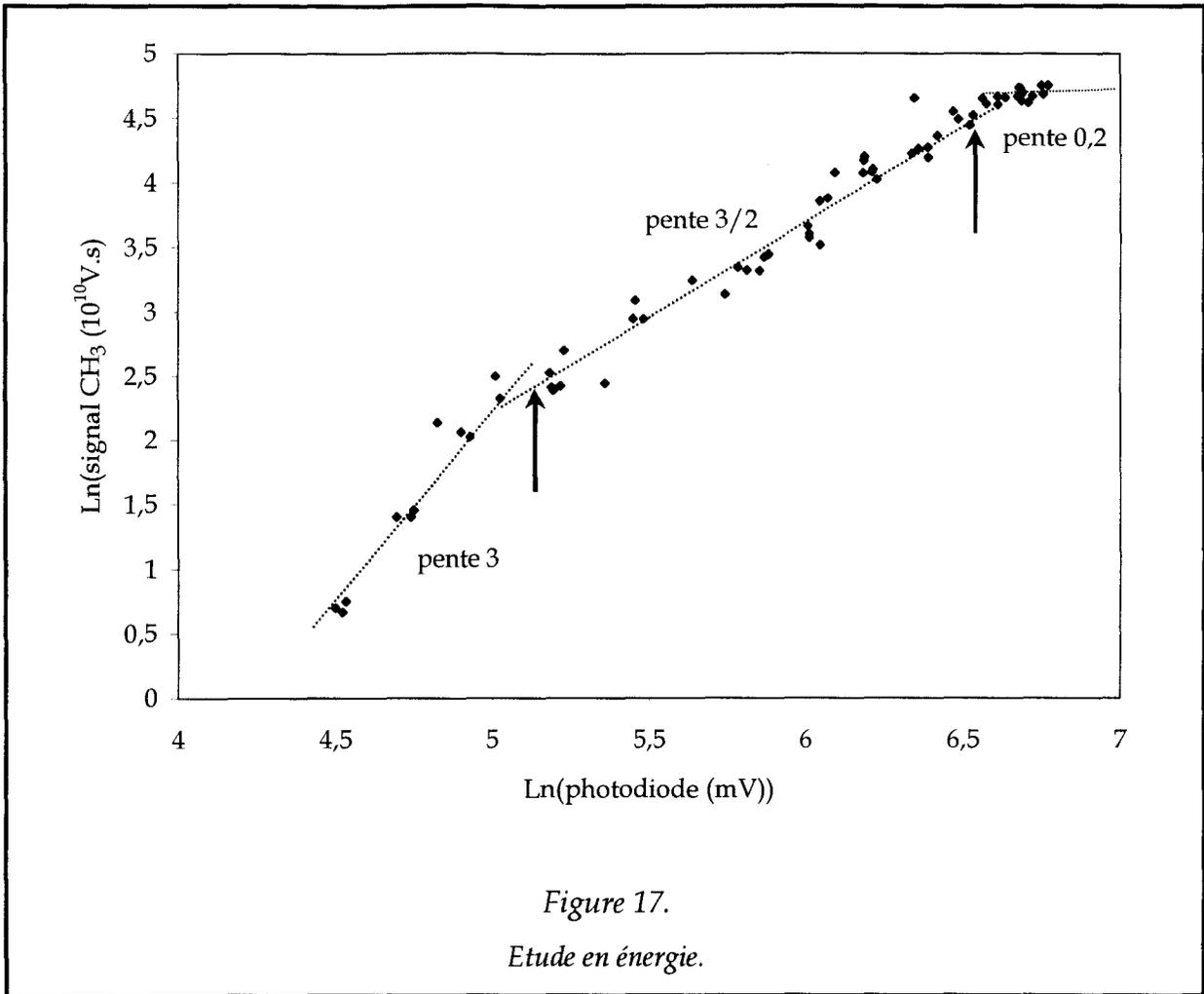
III.2.a Dispositif expérimental

L'étude consiste à étudier l'évolution du signal REMPI de CH₃ en fonction de l'intensité laser incidente. Dans ce cas, le prélèvement est réalisé dans la zone réactionnelle de la flamme, la plus riche en CH₃, afin d'obtenir un signal aussi intense que

possible. La longueur d'onde du laser est ajustée au maximum de la transition présentée sur la figure 12. Un jeu de filtres de densité neutre et un système permettant une atténuation continue sont utilisés pour diminuer le flux laser incident. La fonction du système d'atténuation est de couvrir continûment les domaines en énergie définis par les filtres. Il est constitué de deux lames en quartz (Suprasil UV Grade) de 4 mm d'épaisseur, et d'inclinaison variable par rapport à l'axe optique. L'atténuation en énergie est obtenue en faisant varier l'inclinaison des lames, l'intensité du faisceau transmis diminuant avec l'angle d'incidence. Les caractéristiques géométriques de l'atténuateur sont telles qu'il n'y a pas de déviation du chemin optique du faisceau durant l'opération. En revanche, l'interposition de filtres peut présenter cet inconvénient, en particulier lorsqu'on en intercale plusieurs. Dans ce cas, le point de focalisation du faisceau laser dans la source d'ionisation est translaté et l'étude en énergie devient faussée. Cette limitation est particulièrement gênante car elle réduit la gamme d'énergie sondée.

III.2.b Résultats et discussion

La figure 17 présente l'étude en énergie obtenue en moyennant l'aire du pic de CH₃ pendant 130 tirs laser. L'énergie du laser sans aucune atténuation est de 13 mJ, l'atténuateur dans sa position la plus transparente transmet 77% de l'énergie et 44% dans sa position la plus réfléchissante. Quant aux filtres de densité neutre, ils transmettent 38%, 30% et 21% de l'énergie lumineuse. L'atténuation de l'énergie laser est réalisée en intercalant le système continu et diverses combinaisons de filtres sur le trajet du faisceau en vérifiant que l'axe optique n'a pas bougé à chaque nouvelle mesure.



Cette étude nous a permis de vérifier les résultats décrits au paragraphe I.2 à travers les 3 régimes de la dépendance des signaux détectés en fonction de l'intensité des impulsions laser.

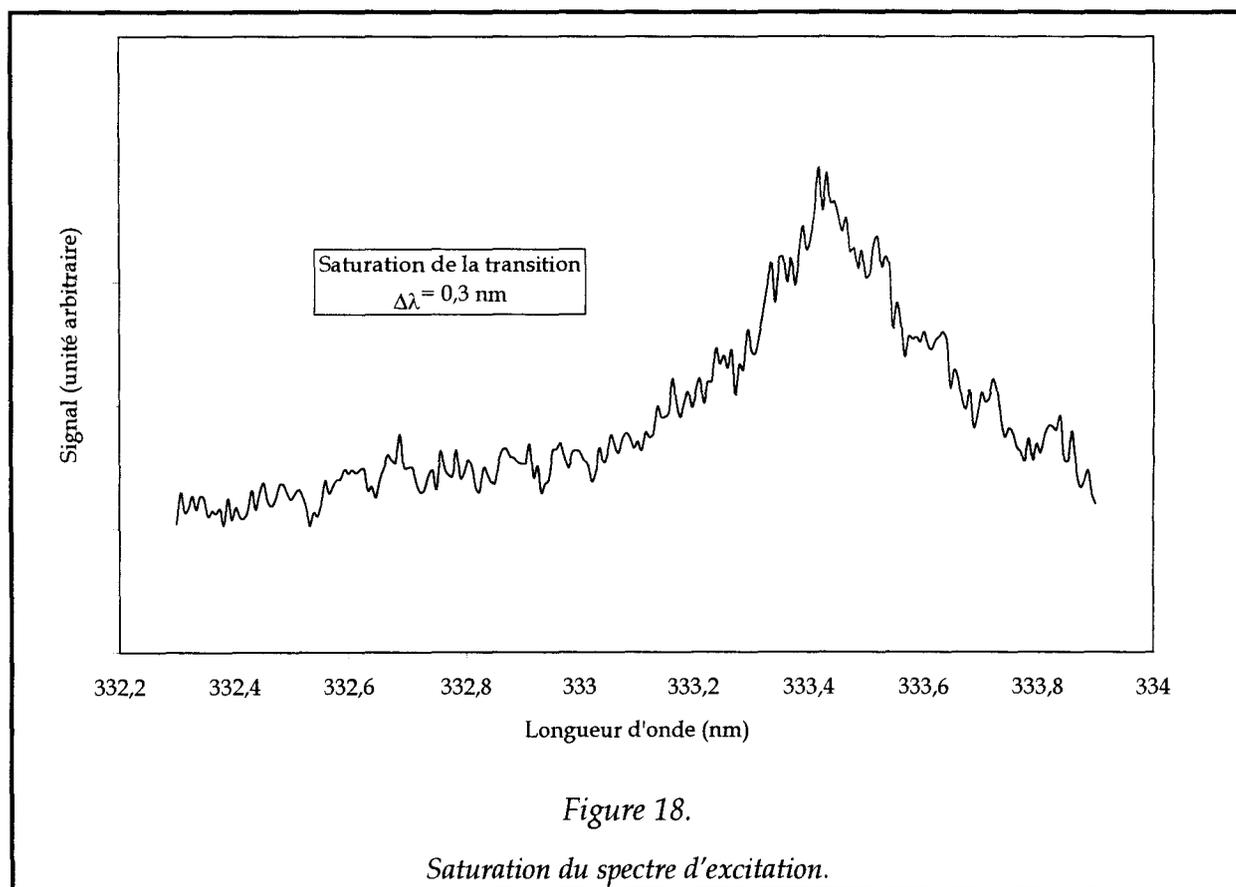
- Le premier régime se situe dans les énergies laser faibles. La droite en pointillé est de pente 3. C'est la pente maximum que l'on peut trouver lors d'un processus (2+1) en l'absence de phénomènes de fragmentation parasite. Les points expérimentaux sont placés le long de cette droite, malgré une forte dispersion dans la zone de transition avec la partie 2. Cette pente révèle que les étapes d'excitation à deux photons et d'ionisation à un photon ne sont pas saturées et qu'aucune d'entre elles n'est prépondérante comparée à l'autre.
- La troisième partie se trouve dans la zone de fortes énergies. La pente de la droite représentée en pointillés vaut 0,2 et les points expérimentaux tendent à se placer le long

de cette asymptote. Ce comportement traduit le phénomène de saturation de toutes les étapes du mécanisme REMPI, le rendement d'ionisation ne dépend plus de l'énergie laser incidente. Aucun des auteurs cités précédemment n'a mis le phénomène de saturation en évidence lors d'une étude en énergie. Cela est certainement dû aux conditions expérimentales utilisées. Cool [36] et Meier [12] ont en effet mené des études sur l'ionisation REMPI de CH_3 à l'aide d'une détection in situ. Le radical était produit dans une flamme, ionisé par la technique REMPI et détecté par une sonde présente dans le milieu réactionnel. Dans ces expériences, le rôle des collisions devient alors essentiel. Par contre, la technique de prélèvement par jet que nous utilisons permet de le réduire considérablement, l'état excité perd ainsi cette voie de dépeuplement collisionnel et la saturation du processus REMPI apparaît pour une énergie laser plus faible que dans le cas d'une détection in situ. C'est probablement la raison pour laquelle cette situation est rarement mise en évidence dans la littérature.

La saturation du mécanisme REMPI a également été mise en évidence au cours des enregistrements du spectre d'excitation. Lorsque l'énergie du laser est importante, la bande s'élargit car la transition sature d'abord au sommet alors que les points situés dans les ailes continuent à croître. La forme de la raie semble alors s'affaisser, la largeur mesurée à mi-hauteur augmente et le rapport signal sur bruit diminue (figure 18).

- La deuxième partie de la courbe présentant l'étude en énergie est plus délicate à interpréter. La pente calculée par une régression linéaire est de $1,6 \pm 0,1$. Elle semble correspondre à la situation où l'effet géométrique de focalisation, décrit au paragraphe *I.2.b.*, impose une pente de $3/2$. Cependant, la pente dans cette zone d'intensité « intermédiaire » peut résulter d'une combinaison de plusieurs facteurs, notamment une dépendance en I^2 . Cette situation traduirait la saturation de l'étape d'ionisation, l'étape d'excitation à deux photons imposant sa vitesse. La discussion précédente concernant la partie de pente 0,2 abonde dans ce sens puisqu'elle a montré que la saturation de cette étape d'ionisation apparaissait pour des énergies laser relativement faibles. L'hypothèse d'une combinaison de l'effet géométrique et de la pente en I^2 pourrait être vérifiée grâce à l'expérience suivante. L'étude en énergie devrait être réalisée en s'affranchissant de l'effet géométrique, soit en focalisant le faisceau avec une lentille cylindrique, soit sans

focalisation. Nous n'avons pas pu entreprendre cette étude par manque de sensibilité dès lors que le faisceau laser n'est plus focalisé dans la source d'extraction.



III.2.c Conclusion

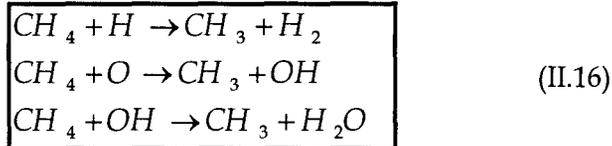
L'étude expérimentale en énergie montre que le rendement d'ionisation REMPI du radical méthyle dépend fortement de l'intensité laser incidente. Trois régimes de dépendance apparaissent, chacun reflétant des propriétés particulières du mécanisme (2+1). Le premier se situe à faible énergie laser et impose une dépendance en I^3 significative d'un régime non saturé. Le deuxième est caractérisé par une dépendance en $I^{1,6}$ pouvant provenir d'une combinaison d'un effet géométrique et une dépendance en I^2 . Enfin le dernier régime traduit la saturation complète du processus REMPI, phénomène également mis en évidence au cours de l'étude du spectre d'excitation. Afin d'éviter cette situation tout en conservant un signal suffisant, les expériences qui vont maintenant être décrites ont été réalisées avec des énergies laser telles que la saturation ne se produise pas.

III.3 Profil de concentration de CH₃

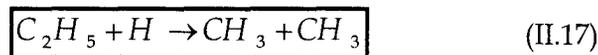
Dans les parties précédentes, certaines caractéristiques théoriques et expérimentales de la technique REMPI ont été étudiées : étude en énergie, sélectivité spectrale de la méthode. Dans ce paragraphe, l'ionisation REMPI est utilisée pour l'obtention de profils de concentration du radical CH₃ dans différentes flammes.

III.3.a Origine de CH₃ dans une flamme

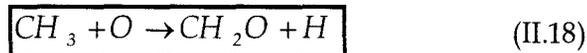
La formation du radical méthyle dans une flamme de combustion résulte essentiellement des réactions d'abstraction d'un atome d'hydrogène lors de l'oxydation du méthane selon les réactions suivantes [37-38] :



Une autre voie de formation à prendre en considération dans les flammes d'éthane est la suivante :



Une fois formé le radical méthyle est consommé principalement par la réaction [39] :



L'importance relative des vitesses de formation et de consommation de CH₃ explique que ce radical soit présent dans une région restreinte de la flamme ; il se situe

à la fin de la zone d'oxydation du méthane et disparaît dans les gaz brûlés. C'est un intermédiaire de réaction.

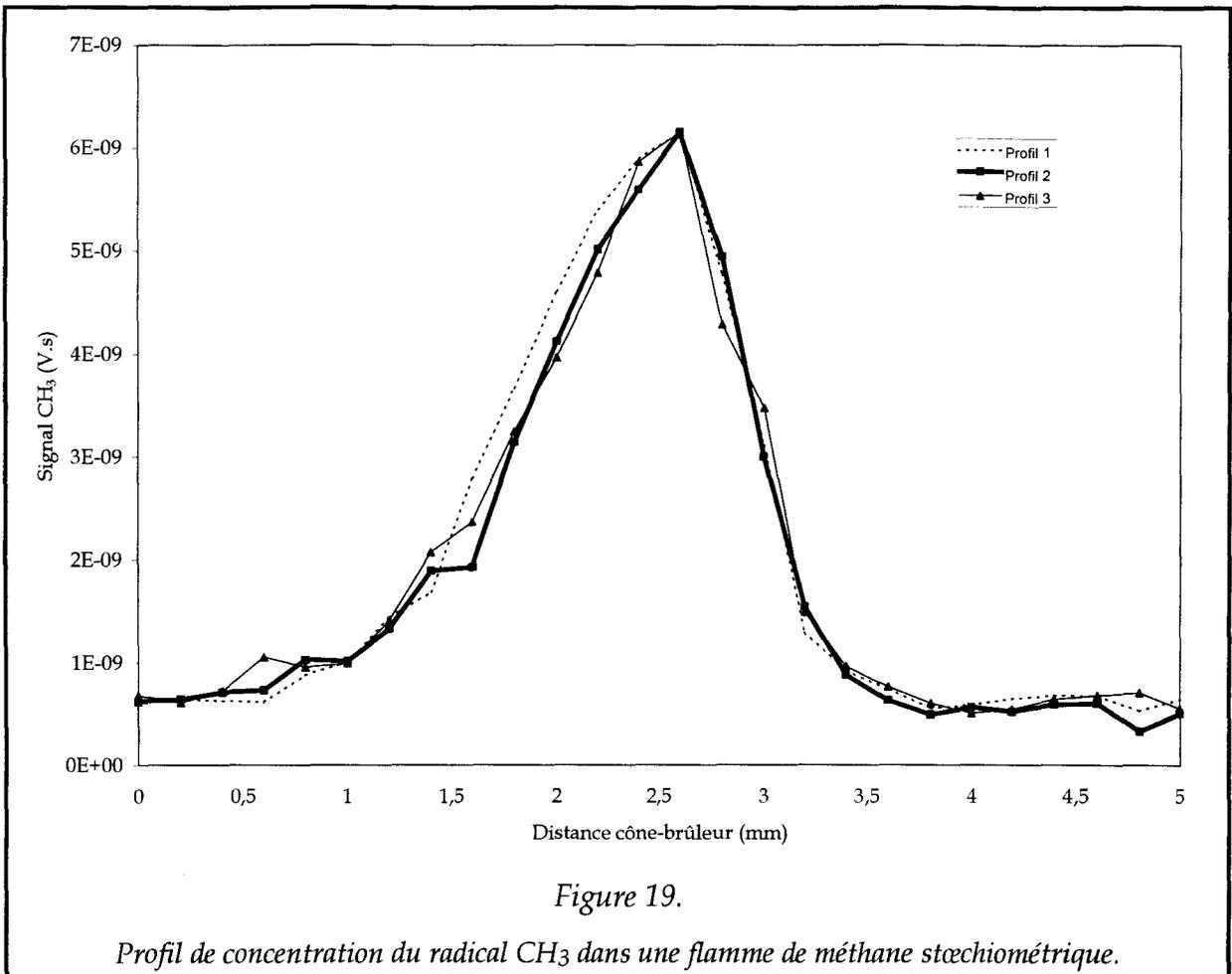
Notre étude a porté sur des flammes de méthane et d'éthane pour lesquelles nous disposons de profils de référence obtenus avec le dispositif classique d'analyse de structure de flammes couplant l'ionisation par impact électronique (IE) et la détection en masse par filtre quadripolaire (QUAD).

III.3.b Méthode expérimentale

Les mesures effectuées par photo-ionisation résonante couplée à une détection par spectrométrie de masse à temps de vol (REMPI/TOF) ont été réalisées en résonance avec la transition $3p^2A_2'' \leftarrow \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$. L'énergie laser a été maintenue à 9 mJ, c'est-à-dire en dehors de la zone de saturation. Le débit volumique total est de 334,4 l.h⁻¹, le taux de dilution est de 59% et la pression dans l'enceinte vaut 80 torr.

L'intensité du signal REMPI est enregistrée en fonction de la distance d séparant le cône de prélèvement de la surface du poreux. La position $d = 0$ est obtenue lorsque l'extrémité de la sonde est en contact avec le brûleur. Cette opération doit être réalisée quotidiennement. Compte tenu de la difficulté d'appréciation du zéro (en plus de certains jeux mécaniques liés à la translation du brûleur), on estime à $\pm 100 \mu\text{m}$ la reproductibilité de la détermination du zéro.

La figure 19 présente 3 profils bruts obtenus au pic de masse 15 uma dans une flamme de méthane stœchiométrique. Les profils sont réalisés en augmentant la distance cône-brûleur par pas de 0,2 mm. Chaque point est une moyenne de l'aire du pic de masse 15 sur 150 tirs laser.



Les profils ont été normalisés au maximum du signal pour s'affranchir de toute variation d'intensité laser d'une série de points à l'autre. La reproductibilité obtenue est excellente. Un signal constant persiste de part et d'autre du pic de CH_3 . Si la production de CH_3 est envisageable dès lors que l'oxydation du méthane se produit, c'est à dire dès le poreux, toutes les expériences antérieures répertoriées dans la littérature montrent l'absence totale de CH_3 dans la zone des gaz brûlés. D'autre part, ce signal « résiduel » persiste lors de l'extinction de la flamme ce qui exclut donc son attribution à CH_3 . Au moment où les expériences REMPI ont été entreprises, ce problème n'a pu être résolu. Le spectre de masse de cette composante résiduelle a pu être enregistré par ionisation multiphotonique. L'identification de ce spectre montre que le gaz résiduel est une molécule organique susceptible de se fragmenter en donnant notamment un radical méthyle. L'huile lubrifiant le rotor des pompes turbo moléculaires semble être à l'origine de cette contamination car le signal parasite, enregistré à la masse 15 en l'absence de flamme, augmente avec la température d'étuvage des pompes turbo moléculaires. Cependant, cette conclusion n'est

pas totalement satisfaisante car les pompes ont été changées depuis et le problème persiste même si il a très fortement diminué. Ce signal résiduel a bien sûr limité le seuil de sensibilité de la détection. La figure 19 indique que le signal parasite contribue à environ 10% du signal dans la flamme stœchiométrique, et sachant que la fraction molaire de CH_3 dans la flamme stœchiométrique est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-3}$, la limite de sensibilité est donc estimée à 300 ppm. Cependant, l'amplitude du signal parasite étant parfaitement reproductible, elle a été aisément prise en compte dès lors que le signal REMPI propre à CH_3 lui était supérieur. En pratique, la ligne de base dans les gaz brûlés correspondant au bruit résiduel est soustraite des profils brut du signal REMPI. Nous avons vu dans la partie I que l'expression analytique qui liait le nombre d'ions formés à la concentration initiale X_0 pouvait être une formulation complexe de différents paramètres : σ , γ , k_0 , k_p , etc. Ces paramètres sont constants lors de l'établissement de nos profils. Nous en déduisons donc une relation de proportionnalité directe entre le signal REMPI et la concentration de CH_3 . Les profils REMPI, corrigés de la ligne de base, sont donc assimilés dans la suite à des profils de concentration de CH_3 .

III.3.c Comparaison REMPI/IE

Les profils de CH_3 réalisés par impact électronique résultent d'une étude antérieure [20]. Ils ont été obtenus avec un cône différent de celui utilisé en REMPI. La présence d'un cône en quartz refroidi a pour effet de diminuer la température locale de la flamme d'environ 200 K dans les gaz brûlés. Cela se traduit par une stabilisation de la flamme à une distance plus éloignée de poreux. Typiquement, la zone de réaction d'une flamme à basse pression se déplace de 2 à 3 mm vers les gaz brûlés en présence d'un cône de prélèvement [40]. La perturbation, essentiellement thermique diffère d'une sonde à l'autre. C'est pourquoi il a été nécessaire d'opérer un recalage spatial entre les profils obtenus par REMPI et par IE. Nous avons choisi comme flamme de référence, la flamme stœchiométrique étudiée par impact électronique. Les profils des flammes de méthane ont été translatés de 200 μm vers les gaz brûlés, et ceux des flammes d'éthane de 100 μm vers les gaz brûlés. La différence de translation peut s'expliquer par l'incertitude liée à la

détermination du zéro. Enfin, il faut noter que la résolution spatiale obtenue par une technique de prélèvement par sonde est intrinsèquement liée au diamètre d du trou situé à l'extrémité du cône. On estime que le volume échantillonné par la sonde se situe à une distance d'environ $2d$ de l'extrémité du cône [41]. Dans notre cas, ce diamètre est de l'ordre de $100\ \mu\text{m}$. Le trou est obtenu par un polissage long et soigneux de l'extrémité du cône. Le polissage est stoppé lorsque le diamètre du trou coïncide avec celui d'un fil métallique calibré.

La figure 20 présente la comparaison des profils de concentration de CH_3 obtenus par IE et par REMPI dans une flamme de méthane de richesse 1 et 0,5. La figure 21 présente la même comparaison avec une flamme d'éthane de richesse 1 et 1,3.

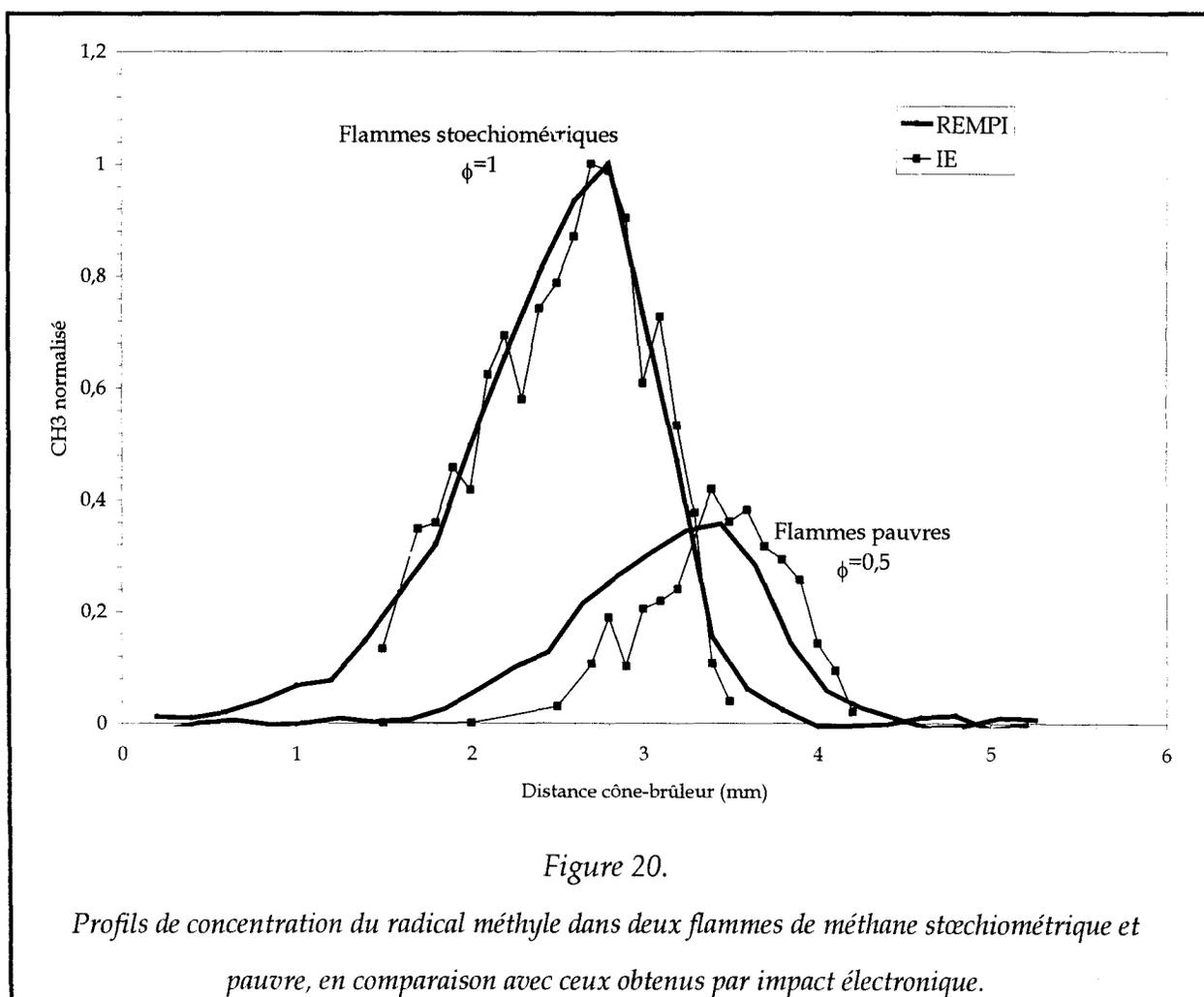
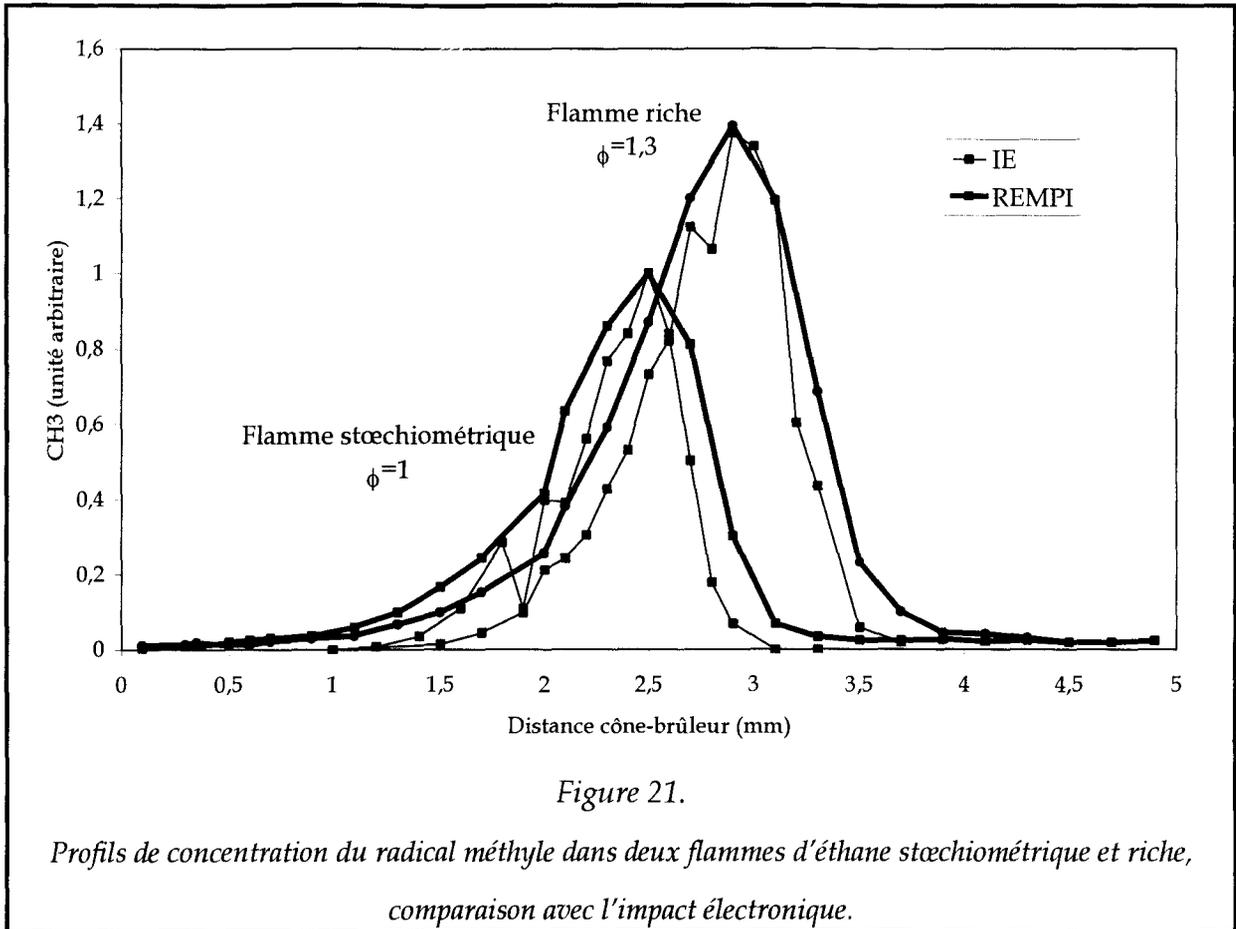


Figure 20.

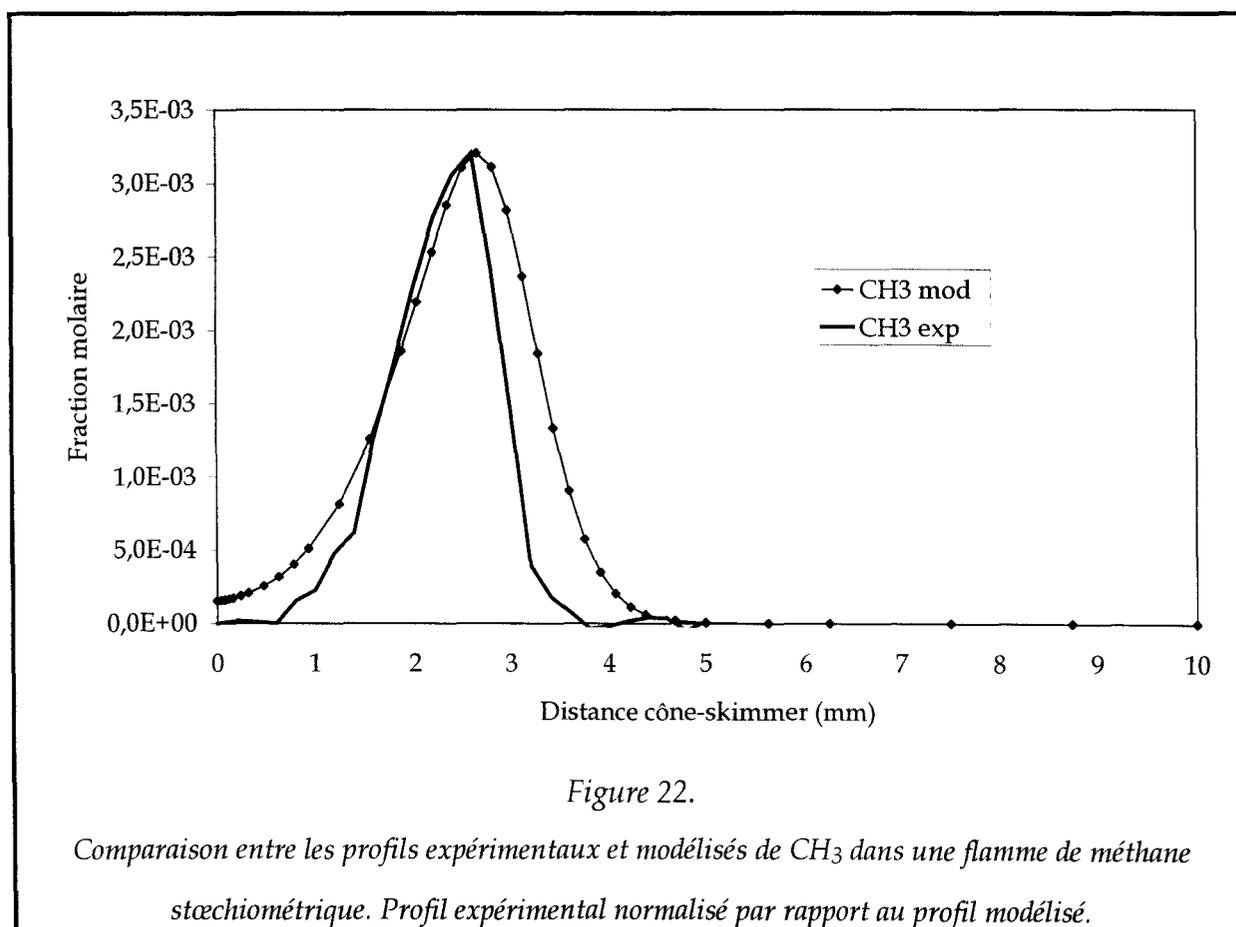
Profils de concentration du radical méthyle dans deux flammes de méthane stœchiométrique et pauvre, en comparaison avec ceux obtenus par impact électronique.



Une fois la correction en d opérée, les profils ont été normalisés par rapport au pic de concentration obtenus dans la flamme stœchiométrique par impact électronique. Compte tenu de la résolution spatiale, on constate un accord satisfaisant entre les profils obtenus à partir des deux techniques expérimentales. Les profils REMPI présentent une meilleure reproductibilité que ceux obtenus par IE. Ceci est particulièrement visible pour la flamme pauvre de méthane et témoigne de la meilleure sensibilité de la technique REMPI. Sur le plan de la dynamique, l'augmentation de la quantité de CH_3 avec la richesse est bien respectée. En particulier dans les flammes d'éthane, le bon accord REMPI/IE laisse supposer que les problèmes de fragmentation éventuels de l'éthane pouvant conduire à la formation parasite du radical méthyle sont négligeables. Il est peu probable en effet qu'un même comportement à la fragmentation sous l'effet d'un bombardement électronique ou d'une photo-ionisation laser soit obtenu.

A titre d'exemple, le profil expérimentale de CH_3 obtenu dans la flamme stœchiométrique de méthane a été comparé à celui issu de la modélisation (figure 22). Les

calculs ont été réalisés par A. Turbiez [20]. Ils reposent sur l'utilisation de 2 modes de calculs : l'un CHEMKIN II [42] a été développé par Sandia National Laboratories (USA), il est constitué de programmes Fortran et de bases de données thermodynamiques et de transport ; l'autre PREMIX est un programme de modélisation de flammes prémélangées en écoulement unidimensionnel. Ce dernier code permet notamment de résoudre les équations de conservation (masse, fraction massique de concentration des espèces, énergie). La modélisation fait appel à un mécanisme chimique postulé contenant les éléments chimiques, les espèces, les réactions et leurs paramètres d'Arrhénius. Dans notre cas, ce mécanisme a été développé dans le cadre de la thèse d'A. Turbiez pour la modélisation de la combustion du gaz naturel. Il comporte 91 espèces et 653 réactions élémentaires. Les calculs sont réalisés à l'IDRIS (centre de calcul du CNRS) sur le CRAY 98 via une station de travail connectée au réseau. Les données d'entrée injectées avant la phase de calcul sont : la composition initiale du mélange, le flux massique total et le profil de température dans la flamme (mesurée par thermocouple). La connaissance de la température en tout point de la flamme permet de prendre en compte la non adiabaticité de la combustion.



La comparaison expérience/modélisation concernant l'espèce CH_3 indiquent :

- Une bonne prédiction de la position du pic de CH_3 . L'écart entre les deux maxima est inférieur à $100 \mu\text{m}$, précision de la mesure.
- Une production plus lente que la consommation du radical méthyle bien reproduite comme les gradients $\frac{d\text{CH}_3}{dx}$.
- Un profil modélisé plus large.

Ce type de comparaison peut permettre d'affiner les constantes de vitesse des réactions élémentaires impliquées dans la cinétique de CH_3 . Un certain nombre d'ajustement ont déjà été effectués dans la thèse de A. Turbiez. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que l'optimisation d'un mécanisme ne se fait pas sur une seule espèce, mais sur tout un ensemble. L'objectif est de parvenir à l'accord le plus satisfaisant entre expérience et modélisation sur le plus large ensemble possible d'espèces chimiques impliquées. D'autre part, le mécanisme chimique optimisé doit être également validé dans des conditions expérimentales différentes comme par exemple à haute pression (Tube à choc).

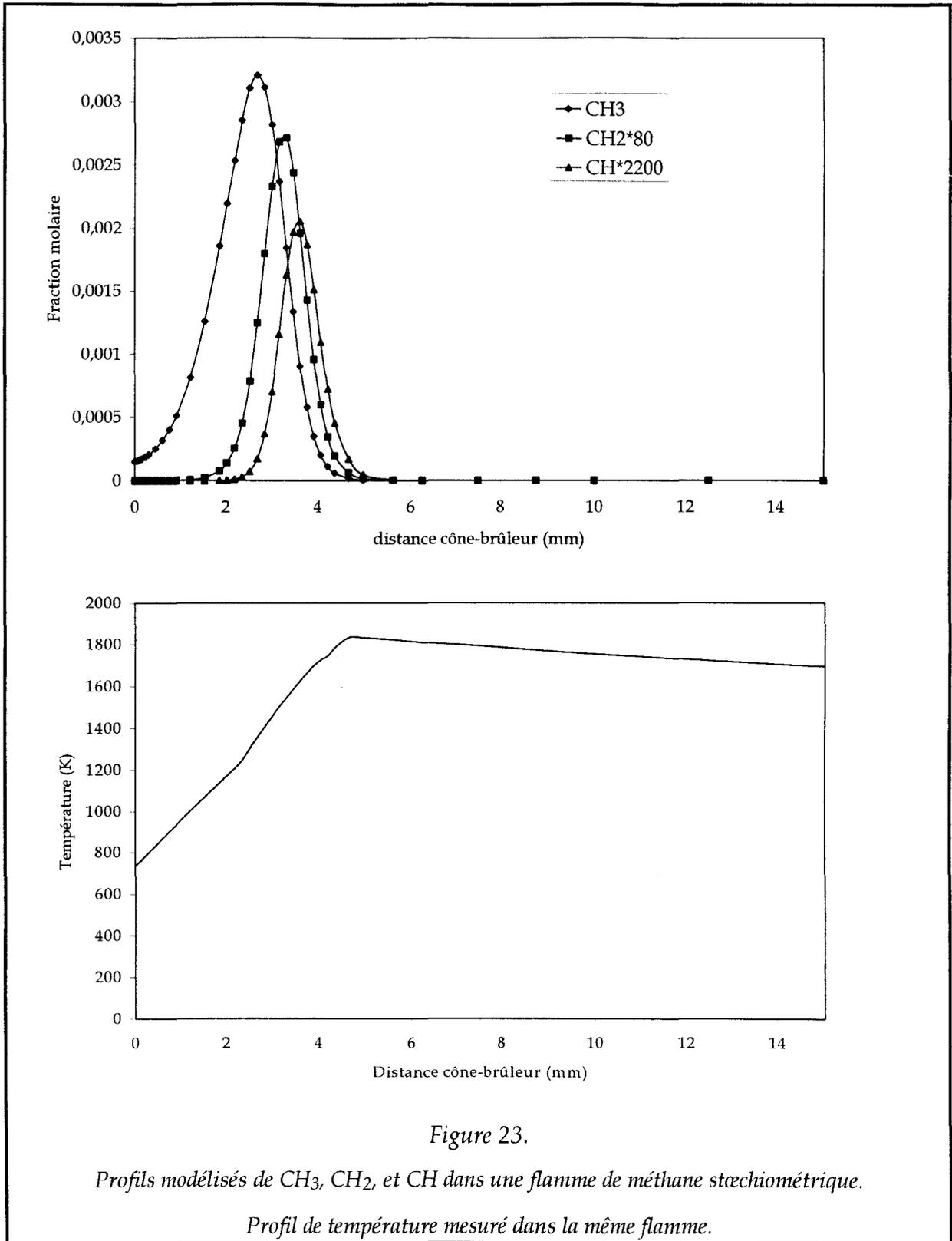


Figure 23.

Profils modélisés de CH_3 , CH_2 , et CH dans une flamme de méthane stœchiométrique.

Profil de température mesuré dans la même flamme.

S'il est clair que les études expérimentales de structure de flamme permettent d'établir et de valider des mécanismes chimiques, la modélisation permet de nous renseigner au moins qualitativement sur l'évolution de certaines espèces dans la

flamme lorsque les données expérimentales font défaut. C'est le cas par exemple pour le radical CH_2 dont on voit le profil modélisé sur la figure 23. Il se forme « après » CH_3 en quantité très faible et « avant » CH . CH_2 joue un rôle très important dans les flammes de méthane puisqu'il est le précurseur du radical CH , lui même impliqué dans le mécanisme de formation du NO dit « précoce » [43].

Cependant, la cinétique du radical CH_2 est mal connue faute de données expérimentales disponibles. En effet, sa détection par une technique de prélèvement par faisceau moléculaire, couplée à une ionisation par impact électronique et détection par spectrométrie de masse est très difficile pour des raisons de manque de sensibilité et d'interférence avec l'azote atomique ; d'autre part, sa détection par fluorescence induite par laser est également très délicate [44].

Nous espérons apporter une contribution intéressante en utilisant la technique REMPI (2+1) pour détecter CH_2 selon la transition 3p récemment découverte et supposée intense [35]. La modélisation nous a permis de prévoir la zone de présence du radical CH_2 et nous avons donc échantillonné la flamme dans cette zone privilégiée. La modélisation indique une quantité de CH_2 environ 100 fois moindre que celle de CH_3 dans la flamme de méthane stœchiométrique. En supposant un rendement d'ionisation des espèces CH_2 et CH_3 voisin, il est clair que tout signal dû à CH_2 était noyé dans la contribution résiduel dont nous avons parlé au chapitre III.3.b. Afin d'augmenter le signal de CH_2 , nous avons enrichi la flamme (ce qui favorise la production de CH_3 et donc de CH_2), travaillé également dans des flammes d'acétylène pour lesquelles les quantités de CH_2 produites sont plus importantes et joués sur le facteur de dilution. Malheureusement, la détection de CH_2 par REMPI a échoué en raison de la persistance du signal résiduel.

III.3.d Comparaison REMPI/TOF - REMPI/QUAD

Lors d'une étude antérieure à la collaboration, des profils de CH_3 avaient été obtenus au LC3 par la technique REMPI couplée à un spectromètre de masse quadripolaire [21]. Nous n'avons pas pu reproduire les conditions de stabilisation des flammes étudiées alors et une comparaison directe des profils de CH_3 obtenus par les deux

types de détections n'est donc pas réalisable. Nous nous contenterons de résumer les conclusions des expériences réalisées par REMPI/QUAD. Bien que la technique REMPI/QUAD ait été validée sur le plan sélectif et quantitatif par comparaison avec les résultats obtenus par IE (comme dans la partie précédente), les mesures étaient affectées d'une très grande instabilité tir à tir et une longue moyenne de signaux était nécessaire. Plus de 50% des tirs lasers étaient « négatifs », c'est à dire qu'ils conduisaient à l'absence totale de signal. Concrètement, cela implique qu'un spectre d'excitation de CH₃ en balayage continu n'était pas réalisable. Il était nécessaire de déplacer manuellement la longueur d'onde du laser afin d'accumuler les signaux pour obtenir un rapport signal sur bruit correct. La procédure de séparation en masse par filtre quadripolaire associée à une détection par un multiplicateur d'électrons secondaires/amplification par un électromètre, idéale en régime d'ionisation continue (IE) s'est avérée non adaptée à la détection rapide qui s'impose en régime d'ionisation par impulsions (REMPI). L'adaptation d'un système de détection et d'amplification rapide n'a pas été testée à l'époque.

Les expériences réalisées dans ce travail par REMPI/TOF confirment l'utilité d'une détection rapide. En effet, bien que le signal résiduel hors résonance soit un facteur limitant la sensibilité, nous avons pu constater la très grande reproductibilité des mesures tir à tir et donc une amélioration très sensible de la qualité de détection.

III.4 Conclusion

La collaboration avec le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion nous a permis de tester les performances de notre spectromètre de masse à temps de vol dans le cas d'une ionisation multiphotonique résonante réalisée au sein d'un jet moléculaire couplé à un brûleur. Signalons que ce type d'expériences couplant un prélèvement par faisceau moléculaire, une ionisation REMPI et une détection par spectrométrie de masse pour l'étude de structure de flammes est en émergence. A notre connaissance, seuls les laboratoires de T.A. Cool (School of Applied and Engineering Physics, Cornell University) [45] et celui de Homann (Institut Chimie-Physique de Darmstad) [46] développent cette technique.

L'étude a été menée sur le radical méthyle, intermédiaire réactionnel important dans les flammes. L'ionisation a été réalisée par un processus (2+1) REMPI, en excitant plusieurs bandes vibrationnelles de la transition électronique $3p^2A_2'' \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$.

Le signal REMPI obtenu présente une dépendance variable avec le flux de photons incidents selon la gamme d'énergie du laser utilisée. Cette évolution a pu être expliquée à partir d'un modèle théorique à trois niveaux. L'essentiel des expériences a été réalisé pour une dépendance du signal REMPI en $I^{3/2}$ où l'effet géométrique est supposé déterminant par rapport à la cinétique des différents processus impliqués.

L'étude spectroscopique a permis d'identifier différentes bandes rovibroniques dont la transition fondamentale $3p^2A_2'' 0_0^0 \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$ et la bande chaude $3p^2A_2'' 2_1^1 \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$. Les résultats sont en très bon accord avec la littérature, tant du point de vue de la qualité des spectres que sur le plan de la position et de la largeur des raies de CH_3 . Les transitions $3p^2A_2'' 1_0^1 \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$ et $3p^2A_2'' 2_0^2 \leftarrow \tilde{X}^2A_2''$ ont été mise en évidence pour la première fois dans une flamme.

Sur le plan quantitatif, la méthode REMPI a été utilisée pour établir des profils de concentration de CH_3 dans différentes flammes. La comparaison avec les profils obtenus par impact électronique, non seulement valide la technique REMPI/TOF, mais met aussi en évidence la meilleure reproductibilité de ces mesures. La même conclusion s'applique à des expériences réalisées antérieurement par REMPI/filtre quadripolaire. La

sensibilité obtenue avec le dispositif REMPI/TOF, bien qu'affectée par la présence d'un signal parasite, permet d'envisager des études ultérieures non accessibles par la technique habituellement utilisée, impact électronique/détection quadripolaire. En effet, ce type d'ionisation convient à l'étude des réactifs légers car le fractionnement induit peut être quantifié à l'aide de méthodes de calibrage [14]. En revanche les molécules plus lourdes posent des difficultés supplémentaires car les voies de fragmentation sont beaucoup plus nombreuses. La technique REMPI pourrait alors devenir une alternative attractive, surtout pour des molécules aromatiques qui présentent non seulement un intérêt spectroscopique en tant que candidates à l'interprétation des bandes interstellaires diffuses, mais aussi un enjeu industriel important tant que leur combustion n'est pas maîtrisée.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [1] G.S. Hurst et M.G. Payne, *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol (1988).
- [2] D.H. Parker dans *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Ed D.S. Kliger Academic Press, New-York. (1983), page 262.
- [3] S.H. Lin, Y. Fujimura, H.J. Neusser, E.W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, Orlando (1984).
- [4] Référence [2] page 257.
- [5] J.R. Ackerland et B.W. Shore, *Phys. Rev. A*, **16**, 277 (1977).
- [6] J.H. Eberly et S.V. O'Neil, *Phys. Rev. A*, **19**, 1161 (1979).
- [7] D.S. Zakheim et P.M. Johnson, *Chem. Phys*, **46**, 263 (1980).
- [8] Référence [2] page 238.
- [9] V.S. Letokhov, *Laser Photoionisation Spectroscopy*, Academic Press, London (1987), page 138.
- [10] Référence [2] page 260.
- [11] S. Guizard, D. Chapoulaud, M. Horani, D. Gauyacq., *Appl. Phys. B*, **48**, 471 (1989).
- [12] U. Meier, K. Kohse-Höinghaus, *Chem. Phys. Lett.*, **142**, 498 (1987).
- [13] P.J.H. Tjossem, P.M. Goodwin, T.A. Cool., *J. Chem. Phys.*, **84**, 5334 (1986).
- [14] Référence [2] page 235.
- [15] S. Speiser et S. Kimel, *Chem. Phys. Lett.*, **7**, 19 (1970).
- [16] S. Speiser et Jortner, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 399 (1976).

- [17] Référence [3] page 97.
- [18] Kelley, *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 1005 (1965).
- [19] J.H. Brophy et C.T. Rettner, *Chem. Phys. Lett.*, **67**, 351 (1979).
- [20] Anne Turbiez, Thèse de Doctorat, Université de Lille, (1998).
- [21] Benoit Crunelle, Thèse de Doctorat, Université de Lille, (1995).
- [22] H. Ashkenas et F.S. Shermann, *Rarified Gaz Dynamics*, **2**, 84 (1966).
- [23] R. Campargue, *J. Phys. Chem.*, **88**, 4466 (1984).
- [24] C. Smyth et P.H. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 518 (1985).
- [25] J.W. Hudgens, *Advanced in multi photon Process and Spectroscopy*, S.H. Lin world Scientific, Singapore, (1987).
- [26] J.W. Hudgens, T.G. Digiuseppe, M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **79**, 571 (1983).
- [27] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Van Nostrand Reinholdt, New-York (1966) vol. II.
- [28] E. Hirota, C. Yamada, *J. Mol. Spec.*, **96**, 175, (1982).
- [29] T.G. Digiuseppe, J.W. Hudgens, M.C. Lin, *J. Chem. Phys.*, **76**, 3337 (1982).
- [30] J. Danon, H. Zacharias, H. Rottke, K.H. Welge. *J. Chem. Phys.*, **76**, 2399 (1982).
- [31] R.P. Lucht, J.T. Salmon, G.B. King, D.W. Sweeney, N.M. Laurendeau, *Opt. Lett.*, **8**, 365 (1983).
- [32] P.N. Bajaj, P.K. Chakraborti, *Chem. Phys.*, **104**, 41 (1986).

- [33] G. Luijks, S. Stolte, J. Reuss, *Chem. Phys.*, **62**, 217 (1981).
- [34] J. Heinze, N. Heberle, K. Kohse-Hoinghaus, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 305 (1994).
- [35] K.K. Irikura, R.D. Johnson, J.W. Hudgens, *J. Chem. Phys.*, **96**, 6131 (1992).
- [36] T.A. Cool, dans D.M. Lubman, *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, New-York. (1990), page 447.
- [37] C.J. Langley et A.R. Burgess, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A424**, 259 (1989).
- [38] C.K. Westbrook et F.L. Dryer, *Eighteenth Symposium (international) on combustion*, The Combustion Institute, 749 (1981).
- [39] M.P. Baldwin et D.M. Golden, *Chem. Phys. Lett.*, **55**, 350 (1978).
- [40] P. Desgroux, L. Gasnot, J.F. Pauwels, L.R. Sochet, *Appl. Phys. B*, **61**, 401 (1995).
- [41] J.C. Biordi, C.P. Lazzara, J.F. Papp, *Combust. Flam.*, **23**, 73, (1974).
- [42] R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, «CHEMKIN II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics », SANDIA Report, SAND 89-8009, UC 401, (1989).
- [43] C.P. Fenimore, XIII^{ème} symposium (international) on Combustion, (1971) page 373.
- [44] A.D. Sappey, D.R. Crosley, R.A. Copeland, *Appl. Phys. B*, **50**, 463 (1990).
- [45] J. H. Werner et T.A. Cool, *Chem. Phys. Lett.*, **290**, 81 (1998).
- [46] J. Ahrens, R. Kowacs, E.A. Shafranovsky, Homann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 265 (1994).

**ANALYSE D'ECHANTILLONS SOLIDES PAR
ABLATION LASER SOUS VIDE**

ANALYSE D'ÉCHANTILLONS SOLIDES PAR ABLATION LASER SOUS VIDE.

L'étude d'échantillons d'origine naturelle, souvent caractérisés par une structure microscopique hétérogène met clairement en évidence la nécessité de disposer d'une technique d'analyse possédant une bonne résolution spatiale. La même exigence est indispensable lors de l'analyse et la cartographie de dopants des matériaux de synthèse (céramiques, semi-conducteurs...). Les méthodes d'analyse chimique traditionnelle dont le principe impose la destruction de la structure macroscopique de l'échantillon (mise en solution...) ne peuvent donc pas être retenues. Les méthodes qui font appel à des faisceaux de particules ou de photons possèdent par contre une excellente résolution spatiale. De nombreux instruments commerciaux ont été développés sur ces principes et peuvent fournir la composition élémentaire de la plupart des solides naturels ou de synthèse.

Déterminer la composition moléculaire d'un échantillon avec une très bonne résolution spatiale est en revanche beaucoup plus difficile. Depuis quelques années, de nombreux auteurs ont montré que la spectrométrie de masse couplée à des techniques laser était susceptible de fournir des informations structurales moléculaires sur de nombreux solides tel que des composés organiques [1], des gels de silice [2], des charbons [3]. La technique MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation : désorption ionisation laser assistée par matrice) est par exemple couramment utilisée dans l'étude des molécules biologiques telles que les peptides, les protéines, l'ADN [4].

L'ablation laser est une technique de prélèvement simple à mettre en œuvre, qui combine les deux exigences précitées [5][6]. Le principe consiste à focaliser le faisceau d'un laser à impulsions sur la surface de l'échantillon afin de provoquer l'arrachement de matière. La composition élémentaire de la phase vapeur ainsi obtenue est alors représentative de celle de l'échantillon. Les principaux avantages de ce procédé proviennent du fait qu'aucune espèce atomique ou moléculaire supplémentaire imposée par la technique expérimentale (solvant ou gaz porteur) n'interfère dans le spectre de masse et

qu'elle n'impose aucune préparation d'échantillon. Le nuage de matière éjectée contient une grande diversité d'espèces, atomes, ions, agrégats, mais également des espèces moléculaires pouvant donner des informations sur la nature des molécules piégées dans le substrat solide [1,7].

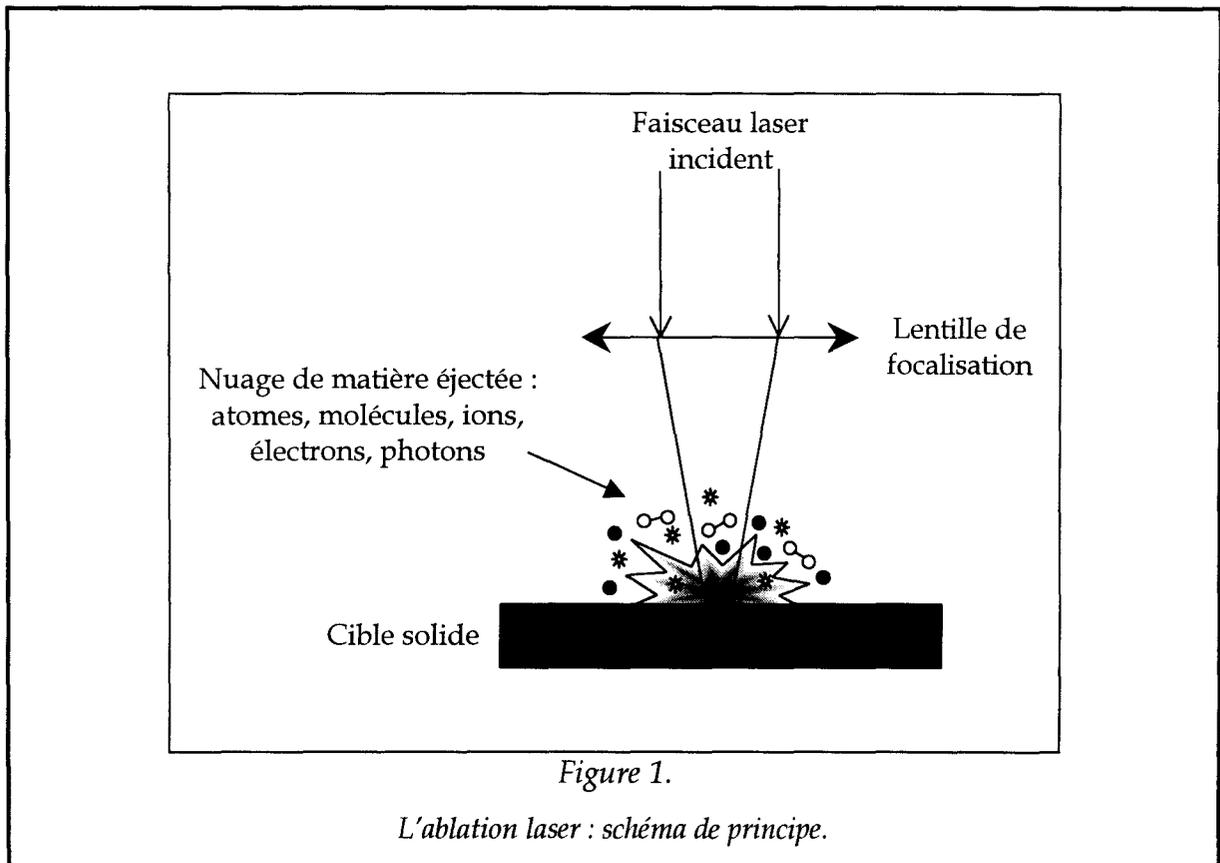
Cette partie présente les récents développements apportés au spectromètre de masse afin de rendre opérationnelle l'analyse élémentaire de solides. Les échantillons sont introduits dans l'enceinte d'analyse grâce à un système étanche qui permet de maintenir le vide poussé nécessaire au fonctionnement du spectromètre.

Dans un premier temps les processus physiques qui régissent l'ablation laser seront présentés. Les différentes configurations mises en œuvre seront ensuite décrites et commentées en développant les problèmes rencontrés lors de la réalisation technique. La première configuration ne nécessite qu'un seul laser : elle concerne l'analyse directe des ions produits durant le processus d'ablation laser. Les difficultés expérimentales que nous avons rencontrées seront décrites ainsi que les solutions les plus pertinentes mises en œuvre pour améliorer l'efficacité de cette configuration. Le prêt d'un second laser YAG nous a permis de mettre en œuvre une deuxième configuration qui rend l'analyse plus efficace et reproductible grâce à l'ionisation multiphotonique des neutres expulsés de la surface du solide. Après des tests préliminaires qui démontrent les grandes potentialités de la technique, nous présenterons plus en détail les premiers résultats obtenus. Ils concernent l'analyse d'un échantillon d'antracite et la production d'agrégats de carbone hydrogénés, molécules d'un très grand intérêt astrophysique.

I L'ABLATION LASER

Le terme ablation laser est généralement utilisé pour décrire l'ensemble des interactions « explosives » entre un rayonnement laser et la matière solide. La conséquence principale de ces interactions est la libération de matière sous forme vapeur. La matière éjectée se présente sous une grande variété d'états et le nuage de particules expulsées est composé d'électrons, d'atomes et de molécules neutres ou ionisés, d'agrégats, de poussières,

de photons...(figure 1). La détermination de la composition de l'échantillon est donc en principe rendue possible par l'analyse en masse du nuage.



Les processus d'ablation laser ne sont pas simples à décrire à l'aide de modèles tant le nombre de phénomènes physiques qui s'y déroulent est important. Il n'en existe pour le moment aucun qui permette de décrire complètement l'interaction explosive entre le laser et la matière [8], mais certains modèles sont utilisés pour étudier l'influence d'un paramètre particulier (durée de l'impulsion laser, énergie) sur les caractéristiques de l'ablation (diamètre du cratère, quantité de matière éjectée) [9, 10].

Le flux laser incident, les propriétés thermiques et optiques du solide apparaissent comme étant les paramètres influençant le plus les processus de l'ablation laser dont la description passe par les deux phénomènes suivants [8].

I.1 La vaporisation

C'est le processus dominant qui détermine la quantité de matière éjectée lorsque la durée de l'impulsion est supérieure à quelques microsecondes ou que la densité de puissance laser est inférieure à 10^6 W/cm^2 . Dans ce cas, la dissipation de la chaleur absorbée par le solide est rapide comparée à la durée de l'impulsion, elle conduit à l'émission de matière par vaporisation. La quantité de matière vaporisée dépend alors des propriétés optiques et thermiques du matériau. Les premières (absorption, réflexion) déterminent à la fois la quantité d'énergie absorbée par le solide, et la profondeur sur laquelle cette énergie est répartie. Les secondes (longueur de diffusion thermique...) imposent alors les taux d'échauffement et de refroidissement du matériau [8].

La difficulté de construire un modèle permettant de prédire la quantité de matière ablatée provient notamment du fait que les propriétés optiques du matériau dépendent de la température : la durée de l'impulsion laser étant longue devant les processus de diffusion et de vaporisation, il est nécessaire de tenir compte de cette dépendance dans la modélisation. Plusieurs études théoriques ont en effet montré que la réflectivité des matériaux diminuait linéairement quand la température augmentait [11]. Expérimentalement, une diminution de 25% de la réflectivité du cuivre a été observée lors de la première moitié d'une impulsion de $1 \mu\text{s}$ avec une densité de puissance de l'ordre de 10^4 W/cm^2 [11]. Cette diminution est interprétée comme étant liée au changement de phase de la surface du solide durant l'absorption intense de chaleur. L'augmentation de la densité de puissance incidente permet d'ailleurs de réduire considérablement la part d'énergie réfléchiée : les mesures effectuées sur des échantillons de charbon et de téflon ont montré que la réflectivité était respectivement de 20% et 95% pour un flux laser de 10^8 W/cm^2 et diminuait jusqu'à 5% et 25% pour une densité de puissance de 10^{10} W/cm^2 . En conclusion, la part de l'énergie absorbée par le solide augmente considérablement avec l'énergie laser incidente.

La vaporisation est donc un phénomène essentiellement thermique proche de la fusion. Les risques de fractionnement sont alors nombreux. Il s'agit de l'enrichissement de la phase vapeur en certains éléments par rapport à leur concentration dans le solide. La composition du nuage de matière vaporisée ne reflète donc plus celle de l'échantillon : la

concentration des constituants qui possède la température de fusion la plus basse y est surestimée. Cette caractéristique de la vaporisation gêne considérablement les analyses quantitatives [12, 13], mais il est généralement admis que son influence diminue quand la température d'ablation augmente [14].

Les différents inconvénients de la vaporisation (mauvaise transmission d'énergie laser, fractionnement) sont liés à la trop faible densité de puissance par unité de temps, la véritable ablation laser (explosion) apparaît pour des densités de puissance plus importantes.

I.2 L'ablation (explosion)

Cette situation apparaît lorsque la densité de puissance est supérieure à 10^9 W/cm^2 et que la durée de l'impulsion laser est inférieure à 10 ns. Dans ce cas, l'absorption de l'énergie incidente conduit à l'échauffement instantané de la surface au delà de sa température de fusion, la température et la pression atteignent des valeurs critiques (10^5 MPa [15]) faisant exploser la couche superficielle. Cette ablation n'est plus d'origine thermique, le phénomène de fractionnement devient négligeable.

Cependant, cet inconvénient n'est pas complètement écarté puisqu'un plasma se forme à la surface du solide :

Une conséquence de l'interaction laser matière est la libération d'électrons par effet photoélectrique [16] et d'ions par émission thermique [11]. La vitesse d'éjection des électrons a été mesurée dans le cas d'irradiations laser correspondant aux deux cas présentés ici. Pour une impulsion de quelques μs , la température superficielle du solide ne dépasse quasiment pas la température de fusion du matériau et les vitesses mesurées sont de l'ordre de 10^4 cm.s^{-1} [11]. En revanche, pour une impulsion de quelques ns, les vitesses mesurées (10^6 cm.s^{-1}) indiquent clairement que la température de la surface du solide dépasse la température de fusion du matériau [17, 18]. L'existence de ces électrons très énergétiques donne donc naissance à un plasma au sein du nuage de particules éjectées. L'origine du fractionnement est à rechercher dans l'existence de ce plasma dont les caractéristiques (température de quelques milliers de Kelvin [8], durée de vie élevée (μs) comparée à la durée

de l'impulsion laser), rappellent en effet les conditions régnant dans le nuage issu d'une vaporisation de type thermique (paragraphe I.1).

La densité de puissance incidente ou mieux, la densité de puissance par unité de temps, apparaît donc comme étant le paramètre de contrôle déterminant dans la compréhension de l'ablation laser. La vaporisation et l'explosion sont les deux phénomènes dominants mais, bien que leurs conditions d'apparition soient différentes, ils peuvent être obtenus simultanément dans une situation expérimentale intermédiaire, éventuellement accompagnés par d'autres processus secondaires.

I.3 Les autres caractéristiques

L'absorption de l'énergie lumineuse donne lieu à d'autres phénomènes secondaires par rapport à ceux décrits précédemment. Ce sont par exemple l'éjection depuis la surface du solide de gouttelettes en fusion qui se déposent autour du cratère [11] ou bien des éruptions de matière formant des microcratères à un endroit de la surface caché de l'exposition directe au faisceau incident. Ces éruptions, de type volcaniques, seraient dues à des propriétés thermiques particulières induisant un échauffement du solide très localisé [11].

Le dernier paramètre que nous introduisons dans cette présentation sommaire est la longueur d'onde du laser d'ablation. Leur influence sur la qualité de l'échantillonnage (quantité de matière éjectée importante et absence de fractionnement) est à relier aux descriptions de la vaporisation et de l'explosion. Les lasers infrarouges (IR) provoquent davantage une ablation thermique : la fusion et l'évaporation sont les deux phénomènes dominants. Les plasmas produits sont denses et de température élevée, ils ont alors tendance à absorber l'énergie laser incidente, diminuant ainsi l'efficacité de l'interaction laser matière. Les laser ultraviolets provoquent par contre une ablation de type « explosion », rendant le phénomène de fractionnement moins critique [13].

I.4 Conclusion

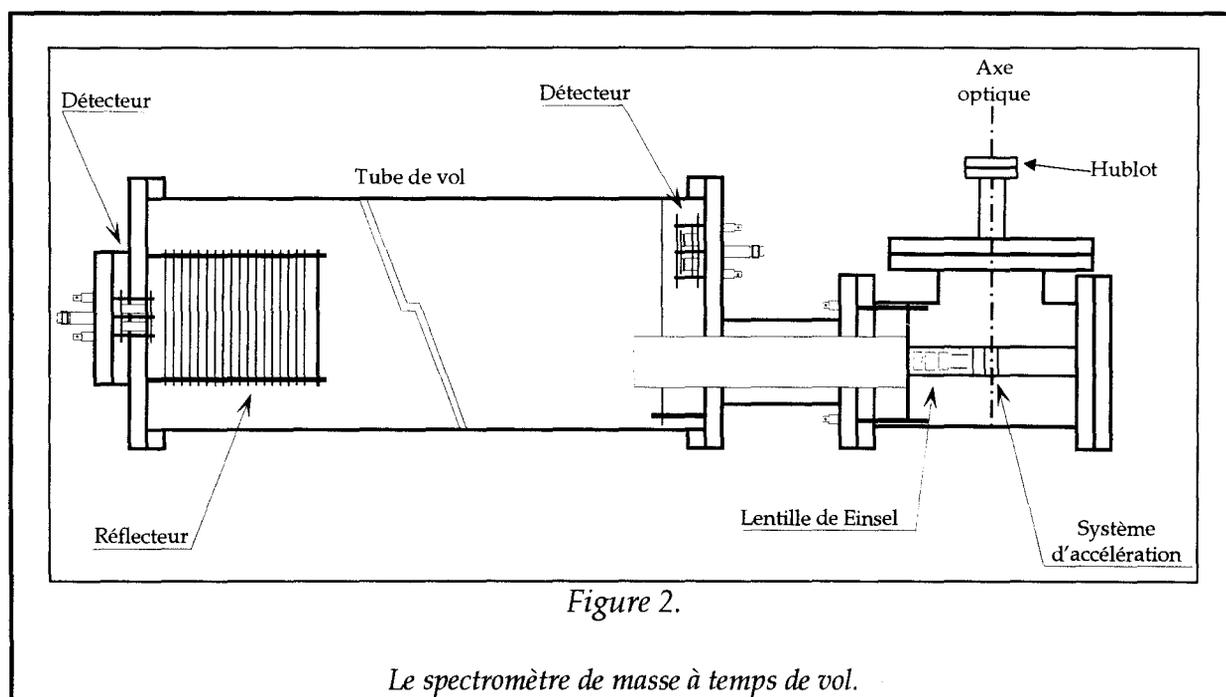
Les principales interactions entre le faisceau laser incident et la matière solide analysée sont décrites en utilisant les propriétés thermiques et optiques du matériau. Ces dernières apparaissent comme étant les paramètres qui déterminent la quantité de matière éjectée, véritable critère d'efficacité de la technique d'ablation laser dans le cas de son application à l'analyse élémentaire. Nous avons décrit deux phénomènes liés à la densité de puissance incidente : la vaporisation et l'explosion. Ils conduisent tous les deux à la libération de matière sous forme vapeur, mais chacun par l'intermédiaire d'un processus propre. La vaporisation est purement thermique, il s'agit de la fusion de la matière solide sous l'effet de l'absorption de chaleur. L'ablation laser consiste quant à elle en une véritable explosion résultant de la pression exercée par la couche de matière en fusion contenue sous la couche superficielle encore solide.

La vaporisation est plus efficace dans le sens où la quantité de matière vaporisée est plus importante que dans un processus d'ablation laser (explosion) [19]. Cependant, le fractionnement γ est également favorisé ; l'utilisation de lasers intenses ($>10^9$ W/cm²) délivrant des impulsions courtes (ns) est donc préférable en vue d'une analyse quantitative [13].

Les photographies suivantes, obtenues par microscopie électronique à balayage, illustrent la complexité du processus d'ablation laser. Elles présentent 4 cratères obtenus dans les mêmes conditions expérimentales d'ablation sur des échantillons de cuivre, laiton, métal de Woods et charbon caractérisés par des propriétés physiques et thermiques très différentes. Le cratère de l'échantillon de Cuivre semble correspondre au type d'ablation qui est décrite sous le terme « explosion », le trou est bien défini et quelques gouttelettes condensées sont visibles à la périphérie. Le cratère correspondant au métal de Woods rappelle davantage le phénomène de vaporisation décrit dans la partie I.1, la surface du solide semble avoir fondu sous l'action du faisceau laser incident. L'échantillon de laiton présente un comportement intermédiaire. Le cratère produit sur l'échantillon de charbon est beaucoup plus irrégulier et semble suivre les lignes de faiblesse du matériau, il est représentatif de l'ablation d'un solide hétérogène.

II DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le principe de fonctionnement du spectromètre de masse à temps de vol a été décrit en détail dans la partie I. Nous résumons ici les caractéristiques techniques de l'instrument que nous avons utilisé. Il s'agit d'un spectromètre JORDAN COMPANY D-850 (figure 2).



II.1 La tête du spectromètre.

Elle est constituée par une croix en acier inoxydable dont les différentes faces supportent des brides ultra vides (CF 100).

La bride située dans l'axe du spectromètre supporte les électrodes qui constituent la source d'ionisation (figure 3). Ces trois électrodes sont de forme carrée de 45 mm de coté. Elles sont empilées sur quatre tiges filetées recouvertes d'une céramique isolante et vissées sur la bride. D'autres céramiques, plus épaisses sont également empilées alternativement avec les électrodes, afin de former les espaces entre les zones d'extraction et d'accélération. La zone d'extraction est constituée des électrodes A_1 et A_2 , séparées par une

distance de 14 mm. A_1 est une plaque pleine tandis que A_2 est une plaque percée d'un trou central de diamètre 10 mm environ. Afin d'éviter les distorsions du champ extracteur, une grille de transmission 90% (5 fils par mm) recouvre la surface du trou.

La zone d'accélération est constituée par les électrodes A_2 et A_3 séparées d'une distance de 14 mm. L'électrode A_3 est également une plaque percée d'un trou de diamètre 20 mm recouvert par le même type de grille que l'électrode A_2 .

Deux plaques horizontales de 25 mm de long terminent enfin l'empilement. Ce sont les plaques déviateuses qui ont pour rôle de redresser la direction du faisceau d'ions car la tête du spectromètre n'est pas sur le même axe que la section de vol. Cette caractéristique, indispensable lors de l'utilisation du miroir électrostatique, permet aux ions d'être détectés dans une direction différente de la direction d'incidence, en les faisant pénétrer dans le réflecteur avec un petit angle.

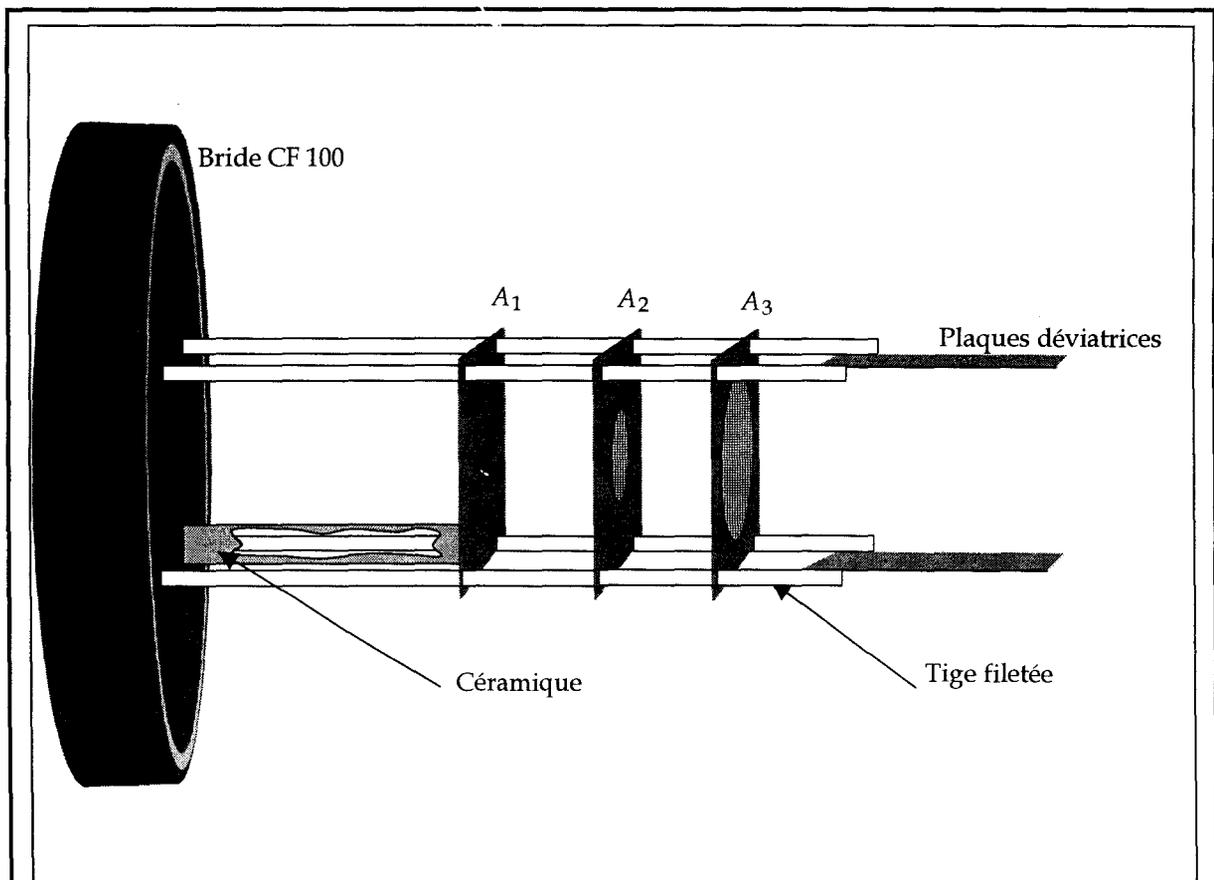


Figure 3.

Le système d'extraction / accélération.

Les éléments décrits maintenant sont également empilés sur des céramiques, fixées cette fois sur la partie « section de vol ». Deux plaques déviateuses longues de 25 mm viennent toucher les deux plaques précédentes pour assurer la continuité électrique. La zone de déflexion ainsi réalisée mesure 50 mm de long.

L'élément suivant est la lentille de Einsel. Les trois électrodes qui la composent sont de forme cylindrique avec un diamètre de 25 mm et une longueur de 10 mm. La distance qui les sépare est très petite, elle vaut 3 mm.

Le revêtement intérieur qui blinde la section de vol est une feuille métallique en acier inoxydable qui recouvre toute la surface intérieure du spectromètre. Elle est fixée sur plusieurs céramique afin d'être isolée de la section de vol libre. Les deux cylindres situés aux extrémités de la lentille de Einsel sont reliés au potentiel de ce revêtement intérieur V_l . De cette façon, l'énergie des ions n'est pas modifiée lors du passage dans la lentille.

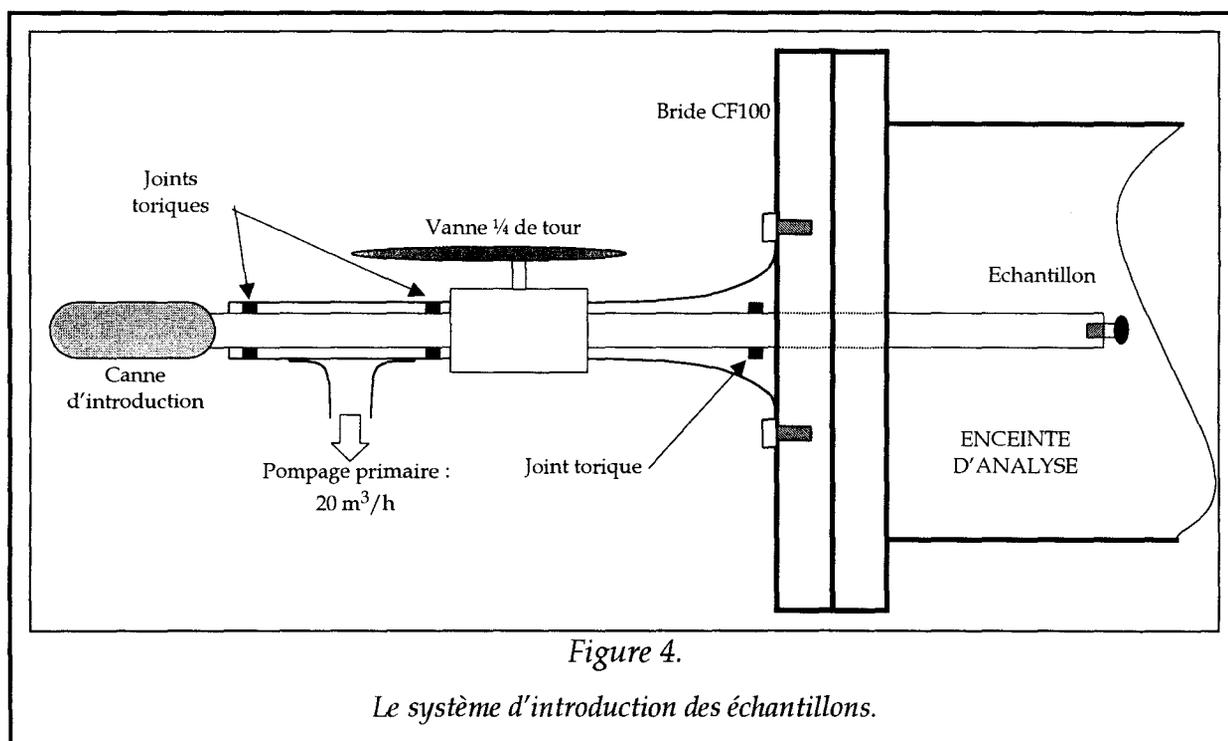
Le réflecteur est constitué d'une grille (5 fils par mm) de section rectangulaire (120 mm par 40 mm) reliée au potentiel V_l , suivie d'un empilement d'électrodes creuses. Ces électrodes sont reliées entre elles par des résistances qui assurent l'homogénéité du champ électrique. Deux autres grilles définissent une zone de répulsion qui réfléchit les ions vers un détecteur de 40 mm de diamètre situé près de la tête du spectromètre. Si le réflecteur n'est pas utilisé, il est rendu transparent par application du potentiel V_l sur les deux grilles. Dans ce cas, les ions sont envoyés sur un détecteur de 25 mm de diamètre situé derrière le réflecteur (figure 2).

Les différents potentiels sont appliqués aux électrodes grâce aux alimentations haute tension (BERTAN PMT-50A-P,N) capables de débiter un courant de 500 μ A et régulées à $2.10^{-4}\%$ (10 mV à 5 kV).

II.2 La canne d'introduction

L'échantillon est placé dans la cellule d'analyse grâce à une canne d'introduction. C'est une tige en acier inoxydable de 12 mm de diamètre et de 420 mm de long, son extrémité est percée d'un trou taraudé qui permet de fixer les échantillons collés

sur une tête de vis. La canne est introduite dans la cellule d'analyse en traversant une vanne « quart de tour » et en écrasant trois joints toriques afin d'assurer l'étanchéité. Ce système permet d'éviter la remise à pression atmosphérique de toute l'enceinte à chaque changement d'échantillon, la vanne quart de tour (figure 4) étant fermée pour isoler le spectromètre lorsque la canne est retirée.



La canne est introduite en bordure de la zone d'extraction, de telle sorte que l'échantillon se trouve en périphérie de cette zone, à égale distance des électrodes A_1 et A_2 . La position de l'échantillon sera plus détaillée au cours de la présentation des premiers essais d'ablation sous vide.

II.3 Le système de pompage.

La section de vol du spectromètre de masse est constituée d'une cellule cylindrique en acier inoxydable de 200 mm de diamètre et de 1 m de long. Elle est maintenue sous un vide poussé (vide limite 10^{-9} torr) grâce à une pompe turbo moléculaire

(VARIAN V250 Macro Torr) de débit 250 l.s^{-1} . La pression est mesurée par une jauge Bayard Alpert (Varian 571, 10^{-3} - 10^{-10} torr).

Le même vide est obtenu dans la tête du spectromètre grâce à une deuxième pompe turbo moléculaire (VARIAN V250 Macro Torr) de débit 250 l.s^{-1} . Le vide primaire des deux pompes secondaires est assuré par une unique pompe à palettes (ALCATEL 2005 Pascal) de débit $6 \text{ m}^3/\text{h}$ et de vide limite 2.10^{-3} mbar équipée d'un piège à azote liquide.

Un système de remise à pression atmosphérique automatique protège le spectromètre des remontées d'huiles en cas de coupure de courant : une électrovanne située entre la pompe à palettes et les pompes turbo moléculaire se ferme et, après un délai de 5 secondes le spectromètre revient à pression atmosphérique par remplissage d'azote très pur.

Le vide dans le sas d'introduction des échantillons est réalisé grâce à une pompe primaire à palettes (ALCATEL 1021 Pascal) de débit $20 \text{ m}^3/\text{h}$ et de vide limite 5.10^{-2} mbar.

II.4 Le système laser

Le système laser est composé de deux lasers Néodyme YAG à impulsions. Le premier (BMI industrie) délivre 850 mJ à la longueur d'onde du mode fondamental ($1.064 \mu\text{m}$). Trois cristaux, doubleur, tripleur et quadrupleur, permettent de générer les harmoniques 2 (532 nm, 400 mJ), 3 (355 nm, 190 mJ) et 4 (266 nm, 90 mJ). Un second laser (QUANTEL) délivre 600 mJ sur le mode fondamental et 300 mJ à 532 nm.

Deux hublots de 45 mm de diamètre, portés par des brides ultra vide (CF 25) permettent aux deux faisceaux laser de pénétrer dans l'enceinte d'analyse. Le laser d'ablation est focalisé sur la surface de l'échantillon grâce à une lentille de distance focale 250 mm montée sur une platine de translation qui permet d'en ajuster la position. Le laser d'ionisation est introduit dans la cellule perpendiculairement au laser d'ablation. Il est focalisé au milieu de la zone d'extraction par une lentille de distance focale de 300 mm. La synchronisation entre les deux laser est réalisée à l'aide d'un générateur d'impulsions

(Stanford Research System DG535). Le générateur commande les deux lampes flash des lasers et les ouvertures des cellules de Pockels de manière à ce que les émissions laser soient retardées l'une par rapport à l'autre d'un délai ajustable. Ce délai correspond au temps de transit des espèces issues de l'ablation laser vers le milieu de la zone d'extraction.

III RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.1 Détection des ions directs

Ce paragraphe décrit les différentes configurations que nous avons mises en œuvre pour réaliser l'analyse de solides par ablation laser sous vide. Dans un premier temps, les expériences ont été réalisées avec un seul laser : le principe de l'analyse consistait donc en la détection des ions directement émis par le processus d'ablation. Le laser YAG a été utilisé à 355 nm avec une énergie de l'ordre de 10 mJ par impulsion. La densité de puissance dans ces conditions est de l'ordre de 10^{10} W/cm², ce qui garantit un régime d'ablation explosive.

La durée de vie du plasma étant de l'ordre de grandeur du temps de vol des ions (quelques μ s), nous n'avons pas pu utiliser l'extraction continue comme ce fut le cas lors de l'ionisation REMPI sous peine de dégrader la résolution. Nous avons donc utilisé le système d'impulsion électrique décrit dans le chapitre I. Les ions sont libérés depuis la surface du solide dans la zone d'extraction A_1A_2 libre de tout champ. Après un délai réglable, ils sont extraits vers la zone d'accélération par l'application sur l'électrode A_2 d'une impulsion électrique.

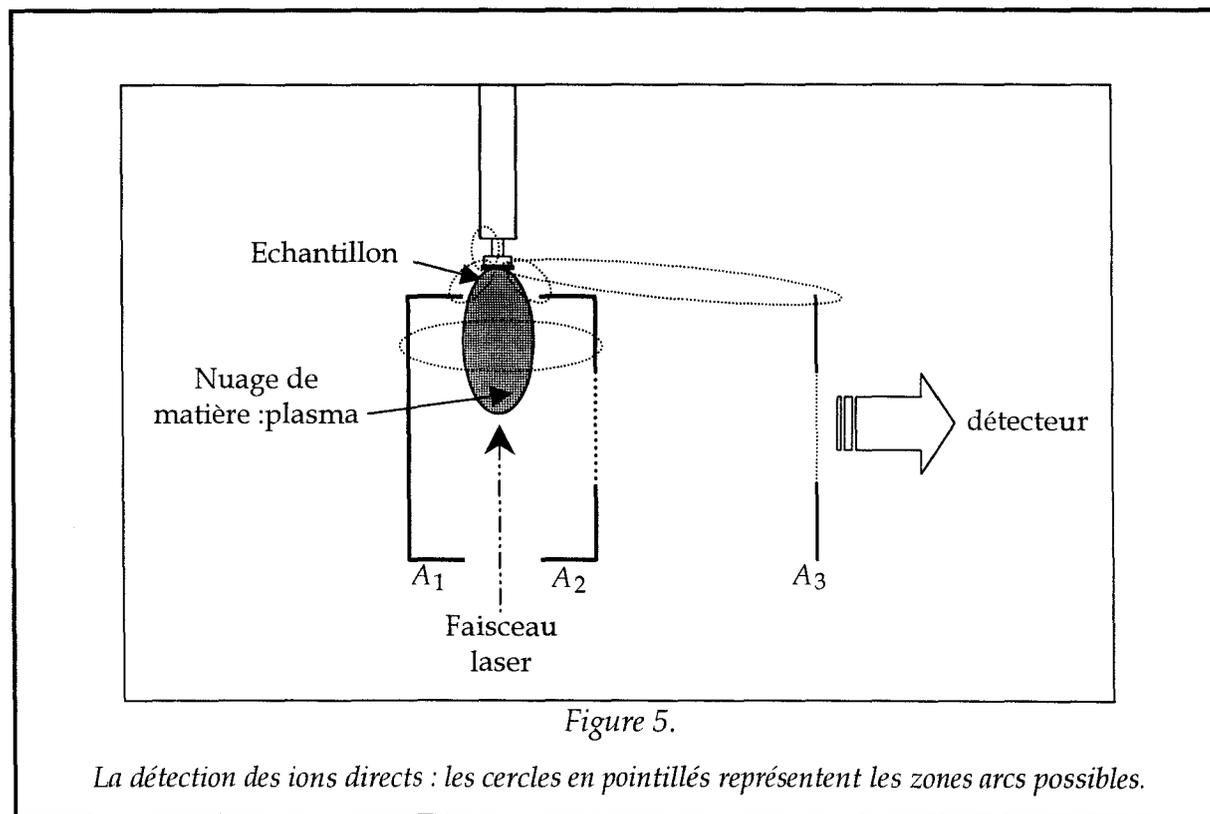
La distribution de position et de vitesse des ions dans la zone d'extraction est large car elle est liée à l'expansion du plasma. Nous avons donc utilisé le réflecteur afin de conserver une bonne résolution.

III.1.a Les arcs

Cette configuration (figure 5) nous a permis d'obtenir des spectres de masse avec une reproductibilité médiocre. Les ions semblaient arriver par bouffées sur le détecteur, la plupart du temps accompagnés d'un signal parasite très large (quelques microsecondes) et très intense (quelques centaines de millivolts). Nous avons attribué ce signal parasite à la présence d'arcs électriques formés au niveau de la source d'ionisation du

spectromètre de masse. Le plasma qui se forme au moment de l'ablation laser constitue un milieu conducteur qui court-circuite entre les différentes électrodes A_1 , A_2 et A_3 . Les arcs électriques se forment en général entre deux points de potentiels différents, la tension de claquage dépendant à la fois de la pression et de la distance entre les points. Les conditions suffisantes à la formation d'arcs : basse pression, hautes tensions, milieu ionisé et faibles distances sont ainsi réunies dans la source d'ionisation du spectromètre de masse. En pratique, la présence de ces arcs se traduit par l'apparition de deux phénomènes parasites :

- un pic correspondant à la détection des photons émis par le plasma est visible sur le spectre de masse au temps $t=0$, il peut devenir très intense et rendre le détecteur « aveugle » pendant quelques microsecondes, interdisant toute détection pendant cet intervalle de temps.
- les potentiels extracteurs et accélérateurs sont perturbés par le plasma, la trajectoire des ions est alors modifiée pendant la phase de détection : les pics s'élargissent et se déforment.



Le problème lié à l'existence de arcs a perturbé le déroulement du développement de la technique d'analyse. Les solutions que nous avons mises en œuvre pour tenter de nous en affranchir sont nombreuses tant les causes de l'origine de ces arcs sont multiples (figure 5).

La densité de charges dans le plasma augmentant avec la densité de puissance laser incidente, nous avons essayé de diminuer l'énergie par impulsion afin de réduire la fréquence et l'intensité des signaux parasites. Cependant, l'existence d'un seuil d'énergie pour l'ablation laser, inférieur au seuil d'apparition des arcs électriques ne nous a pas permis de supprimer complètement ce problème.

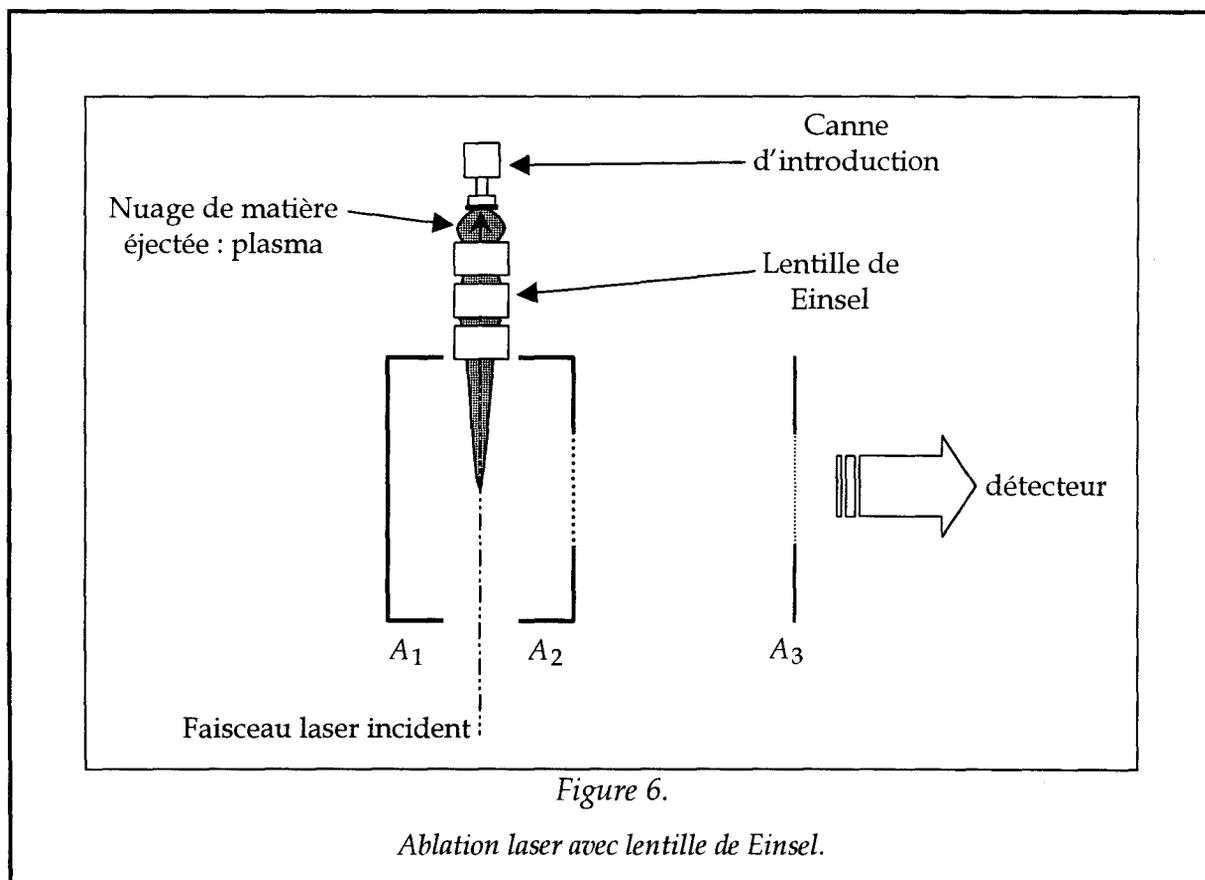
Ces conditions défavorables sont décrites dans la littérature, notamment par Amoruso et col. [21]. Ces auteurs mentionnent l'existence d'arcs électriques provoqués par l'expansion du plasma. Les spectres de masse qu'ils présentent laissent supposer que la perturbation induite par ces signaux parasites est plus handicapante que celle que nous avons observée.

Malgré tout, il nous a été possible, afin de tester cette configuration d'analyse, d'enregistrer des spectres de masse dont certains sont présentés dans la partie suivante.

III.1.b La résolution

Le manque de résolution au niveau du spectre de masse provient principalement de la technique utilisée. Les ions éjectés depuis la surface présentent une distribution de vitesse très large compte tenu de la température du plasma. De plus, l'échantillon est placé perpendiculairement à l'axe du spectromètre imposant aux ions d'être déviés à 90°. Cette trajectoire dégrade la résolution et induit un « effet de masse » : les ions adoptent une trajectoire qui dépend de leur masse, les plus légers tournant plus court que les plus lourds. La discrimination ne se fait alors plus uniquement au niveau de la vitesse dans la zone de vol et les conditions expérimentales ne sont plus optimisées pour toutes les masses simultanément. Nous avons tenté de résoudre ces problèmes en intercalant une lentille de Einsel entre l'échantillon et la zone d'extraction afin de focaliser les ions libérés par la surface solide dans la zone A_1A_2 (figure 6). Pratiquement, la canne d'introduction est

reculée à environ 50 mm de la zone d'extraction et les trois électrodes composant la lentille sont empilées sur la bride qui supporte la canne. Outre une amélioration de la forme des pics, cette solution avait également pour but la suppression des arcs électriques en éloignant la zone de formation du plasma des électrodes supportant la haute tension.



Les figures 7 et 8 illustrent les résultats obtenus dans cette configuration. Les deux spectres de masse sont réalisés par ablation laser à 355 nm sur un échantillon de métal de Woods (alliage de Cadmium, Etain, Plomb et Bismuth), sans la lentille pour la figure 7 et avec elle pour la figure 8 :

- La résolution est sensiblement meilleure dans le cas de l'utilisation de la lentille : les ions sont donc correctement focalisés au centre de la zone d'extraction. Nous estimons qu'elle vaut environ 100 sur la figure 7 et 210 sur la figure 8.
- En revanche, le problème lié aux signaux parasites n'a pas été résolu. Les arcs électriques sont aussi fréquents et représentent toujours un handicap sérieux au

développement de la technique d'analyse. Ils se produisent notamment entre l'échantillon et l'électrode centrale de la lentille de Einsel.

- Enfin, les rapports isotopiques du Cadmium et de l'Etain ne sont pas respectés. Ce phénomène, également observé dans la littérature [20] n'est pas encore bien compris et peut avoir de multiples causes physiques (effets de masse dans la lentille de Einsel et/ou dans la zone d'extraction, fractionnement des ions dans le plasma d'ablation (paragraphe I.2, ...)) ou purement techniques (saturation intermittente des pics majoritaires liée aux fluctuations de puissance du laser...)

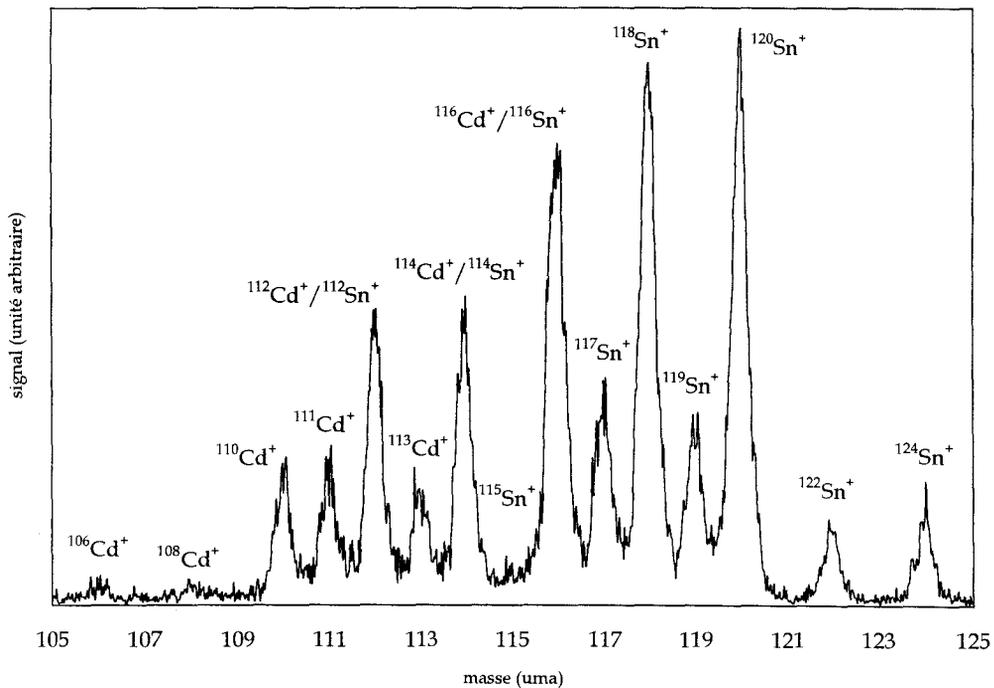


Figure 7.

Ablation laser à 355 nm, sur un échantillon de métal de Woods, SANS Lentille de Einsel.

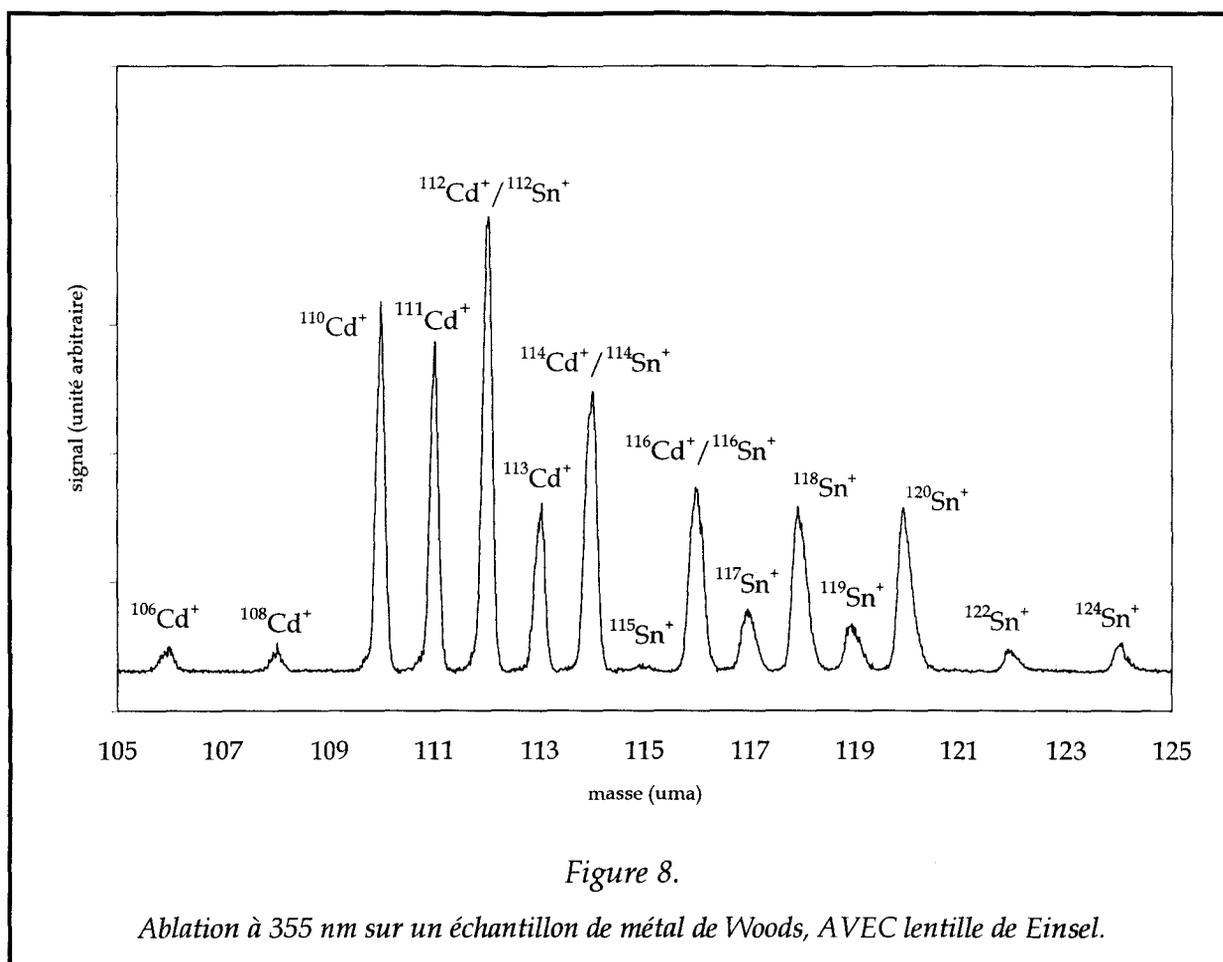


Figure 8.

Ablation à 355 nm sur un échantillon de métal de Woods, AVEC lentille de Einsel.

Les inconvénients de la détection des ions directs, manque de résolution, présence massive d'arcs électriques, mauvais rapports isotopiques, nous ont poussé à envisager une technique basée sur l'analyse des neutres éjectés durant l'ablation qui ne sont pas soumis aux différents effets de masse évoqués ci-dessus. Elle implique l'utilisation d'un deuxième laser YAG servant à ioniser de façon non résonante les espèces neutres, le premier étant toujours utilisé pour l'ablation.

III.2 Ionisation des neutres produits par ablation laser

La densité d'ions directement créés dans le processus d'ablation laser est toujours faible comparée à celle des neutres émis simultanément. La proportion d'espèces chargées est estimée à 0,1 - 5% par plusieurs auteurs [22,23]. L'avantage à ioniser les neutres plutôt qu'à détecter les ions directs est donc principalement lié à la sensibilité de la méthode.

En outre, la séparation des étapes d'ablation et d'ionisation permet d'étudier et d'optimiser chaque processus de façon indépendante [24].

Dans notre cas, deux avantages supplémentaires ont motivé notre choix. D'une part, les espèces sont ionisées au milieu de la zone d'extraction ce qui permet d'obtenir une meilleure résolution sur les spectres de masse. D'autre part, nous supposons que les arcs étaient liés à l'extension du plasma entre les électrodes A_1 et A_2 : l'introduction d'une étape d'ionisation devait nous permettre de reculer suffisamment l'échantillon pour s'affranchir de ce problème. De multiples tests (interposition d'une grille polarisée repoussant les ions directs, d'électrodes déviateurs, isolation de la zone d'extraction par une cellule en verre, polarisation des échantillons conducteurs, ...) ont montré que, dans le cas d'une puissance du laser d'ablation élevée traversant la zone la plus dense du nuage de matière, des arcs pouvaient également être initiés par l'ionisation multiphotonique des neutres. Nous n'avons jamais pu supprimer complètement le problème et la seule solution que nous ayons pu mettre en œuvre dans le cadre de ce travail a été de réduire au maximum l'énergie d'ablation au détriment d'une efficacité d'ablation optimale.

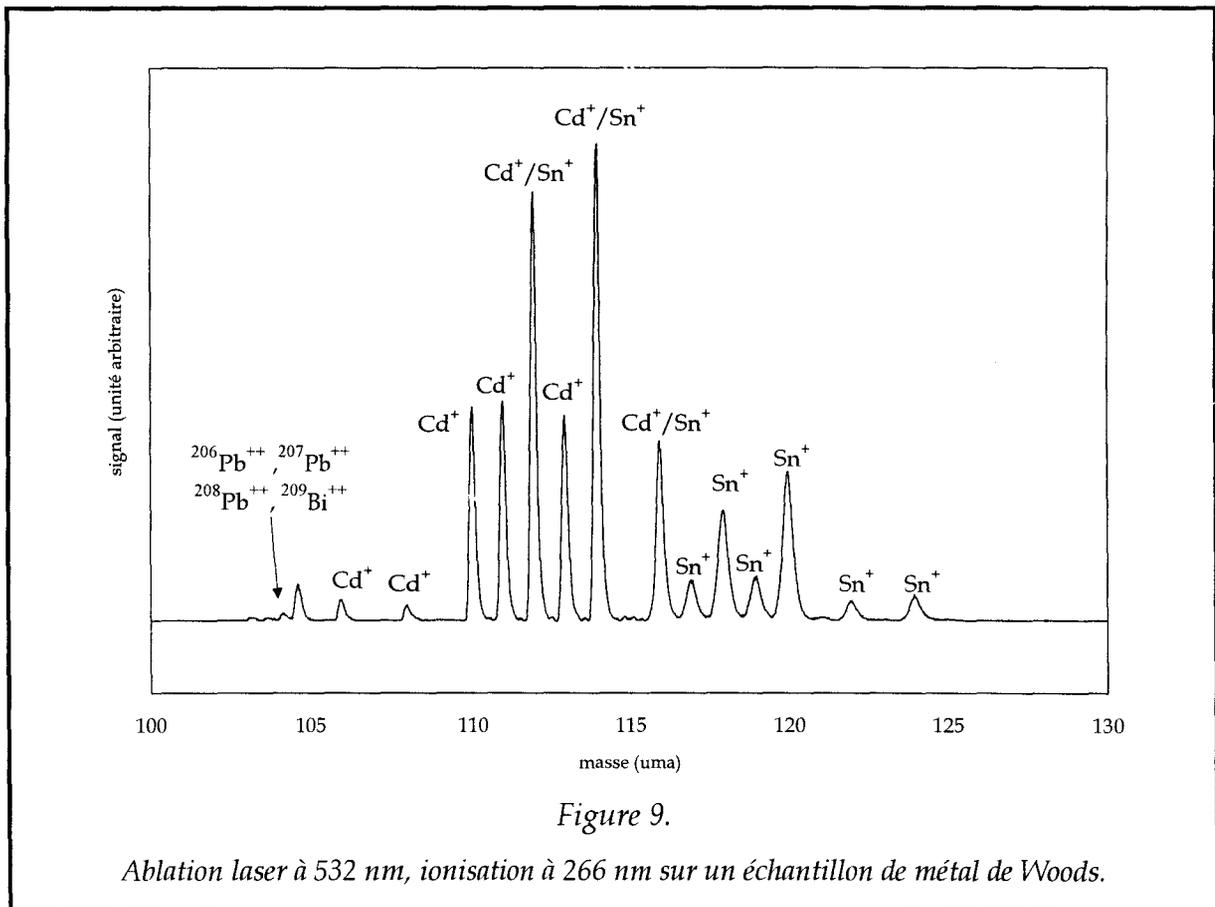
A l'avenir, l'utilisation d'un laser ultraviolet permettra d'augmenter le rendement d'ablation dans la mesure où la plupart des solides présentent des coefficients d'absorption nettement plus élevés dans ce domaine de longueur d'onde. De plus, nous envisageons de modifier la configuration de la zone d'extraction afin que le laser d'ablation ne passe plus dans la zone d'extraction. Cette configuration sera prochainement testée au laboratoire.

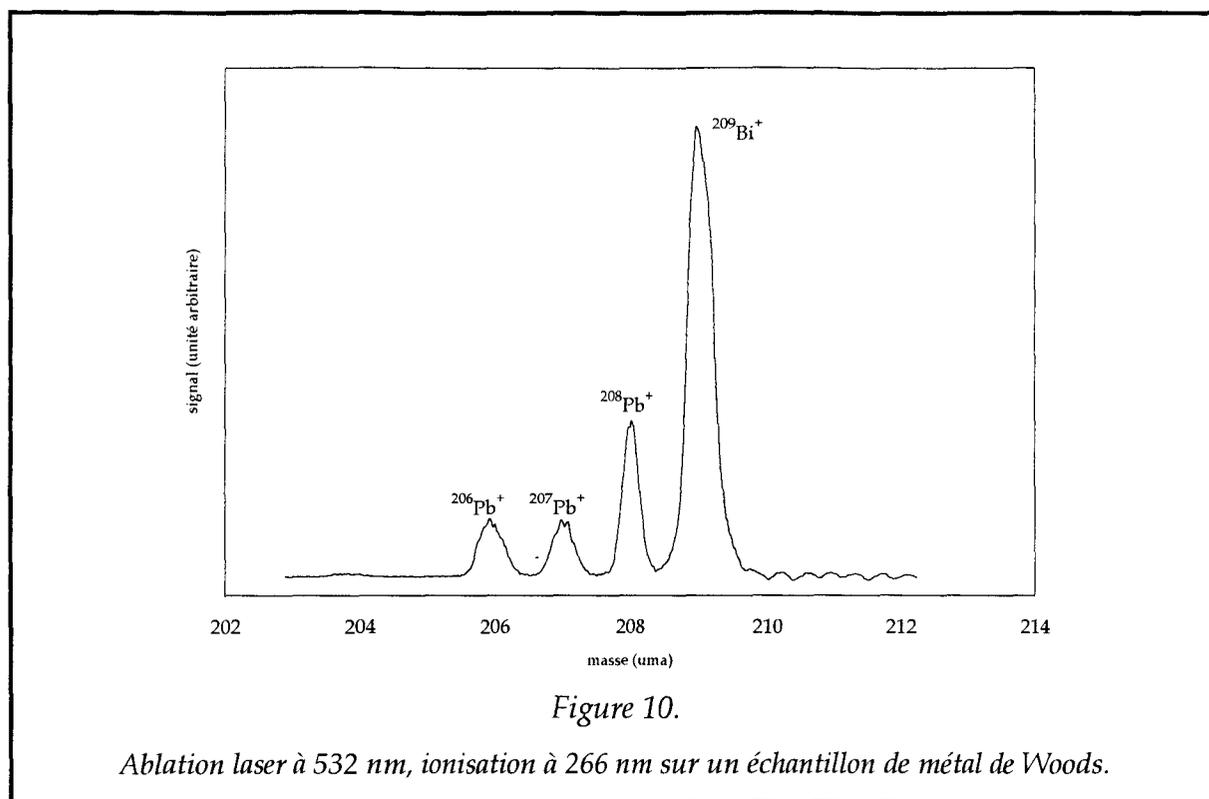
Pratiquement, le laser d'ablation est focalisé sur la surface de l'échantillon dans le plan horizontal et le laser d'ionisation est focalisé au centre de la zone A_1A_2 selon la direction perpendiculaire.

Un grand nombre d'échantillons ont été analysés à l'aide de cette technique : métaux, calcite, matrices vitreuses élaborées par voie sol-gel, charbons... La présentation des résultats s'organise autour de trois parties. La première concerne l'amélioration de la résolution et des rapports isotopiques (linéarité), la seconde montre la bonne sensibilité de cette technique et la troisième s'intéresse à l'étude des agrégats de charbons.

III.2.a Gain en résolution et rapports isotopiques

Les figures 9 et 10 présentent le spectre de masse réalisé par ablation laser à 532 nm et photo-ionisation non résonante à 266 nm sur un échantillon de métal de Woods. La partie du spectre correspondant aux pics du Cadmium et de l'Étain est représentée sur la figure 9 et celle correspondant au Plomb et au Bismuth sur la figure 10. Nous estimons que la résolution vaut environ 600. Cette valeur peut paraître faible, mais il faut se souvenir que dans la configuration géométrique utilisée, les neutres ont une distribution de vitesse très large dirigée selon la direction perpendiculaire à l'axe du spectromètre.





En plus d'une résolution meilleure, cette configuration permet d'obtenir des rapports isotopiques davantage fidèles aux abondances naturelles. Le tableau 1 présente les différents rapports isotopiques théoriques [25] et mesurés pour trois éléments: le cadmium du métal de Woods, le cuivre et le zinc d'un échantillon de laiton. Les écarts enregistrés sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés dans des expériences de routine par Kouménis et col. [26]. Ces auteurs ont par ailleurs vérifié que l'ablation laser ne produisait pas de fractionnement isotopique. Ils concluent leur étude de la détermination quantitative de rapports isotopiques sur des métaux par la validation de la technique d'analyse si certaines précautions particulières sont respectées notamment en ce qui concerne les conditions d'ablation, la linéarité du détecteur, les conditions d'échantillonnage...

Rapport isotopique	Rapport théorique	Rapport mesuré	Ecart
$^{106}\text{Cd}/^{108}\text{Cd}$	1,386	1,418	2%
$^{110}\text{Cd}/^{108}\text{Cd}$	14,08	13,40	4,8%
$^{110}\text{Cd}/^{106}\text{Cd}$	10,15	9,44	7%
$^{111}\text{Cd}/^{113}\text{Cd}$	1,034	1,0748	4%
$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$	2,247	2,303	2,5%
$^{64}\text{Zn}/^{66}\text{Zn}$	1,742	1,815	4%
$^{66}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	1,484	1,444	3%
$^{64}\text{Zn}/^{68}\text{Zn}$	2,585	2,666	3%
$^{68}\text{Zn}/^{67}\text{Zn}$	4,585	4,286	7%

Tableau 1.

III.2.b Les matrices vitreuses

1) Principe et élaboration

Ces composants pour l'optique guidée sont élaborés à partir de la technique sol-gel. Ils sont destinés à amplifier un signal optique provenant par exemple d'une fibre, ils feraient dans ce cas office de répéteurs. Leur principe de fonctionnement est basé sur celui du laser. Le signal optique est injecté dans le guide en même temps qu'un faisceau de pompe. Ce dernier crée l'inversion de population du milieu actif via deux

niveaux dont la différence d'énergie correspond à la longueur d'onde du signal. L'amplification se fait par émission stimulée entre ces deux niveaux.

Le milieu actif est constitué d'une matrice de verre dopée par un élément terre rare. C'est au niveau de son élaboration que l'intérêt de son analyse se manifeste. Le processus de fabrication débute par la synthèse d'une préparation contenant une concentration précisément connue de l'élément terre rare dilué dans un solvant organique. La matrice de verre est ensuite trempée dans cette préparation avant d'être portée à haute température afin d'éliminer les résidus organiques. Cette technique présente l'inconvénient de rendre la concentration du dopant dans le composant solide final inconnue. La méthode de trempage ne permet effectivement pas d'assurer le transfert exact de la composition chimique de la solution vers la matrice. L'analyse élémentaire du composant par la méthode que nous développons pourrait ainsi pallier ce défaut.

L'ajout de dopants supplémentaires dans la préparation peut présenter un autre avantage. Durant la phase de recuit, la température doit être maximum pour une élimination efficace des résidus, sans dépasser la température de cristallisation de la couche déposée. Certains résultats expérimentaux [27] montrent qu'un ajout de Cérium (0,5-1%) permettrait d'augmenter la température de cristallisation sans modifier les propriétés optiques du guide. Là encore, l'analyse élémentaire du guide apporterait une meilleure connaissance de la technique d'élaboration en vue de son optimisation. Des contacts ont été pris au sein du laboratoire afin de mettre en place une collaboration.

2) Résultats préliminaires

Le spectre de la figure 11 a été réalisé dans les conditions suivantes : ablation laser à 532 nm sur un échantillon composé d'une matrice de SiO₂ dopée par 3% de sulfure de Cadmium et ionisation multiphotonique non résonante à 266 nm.

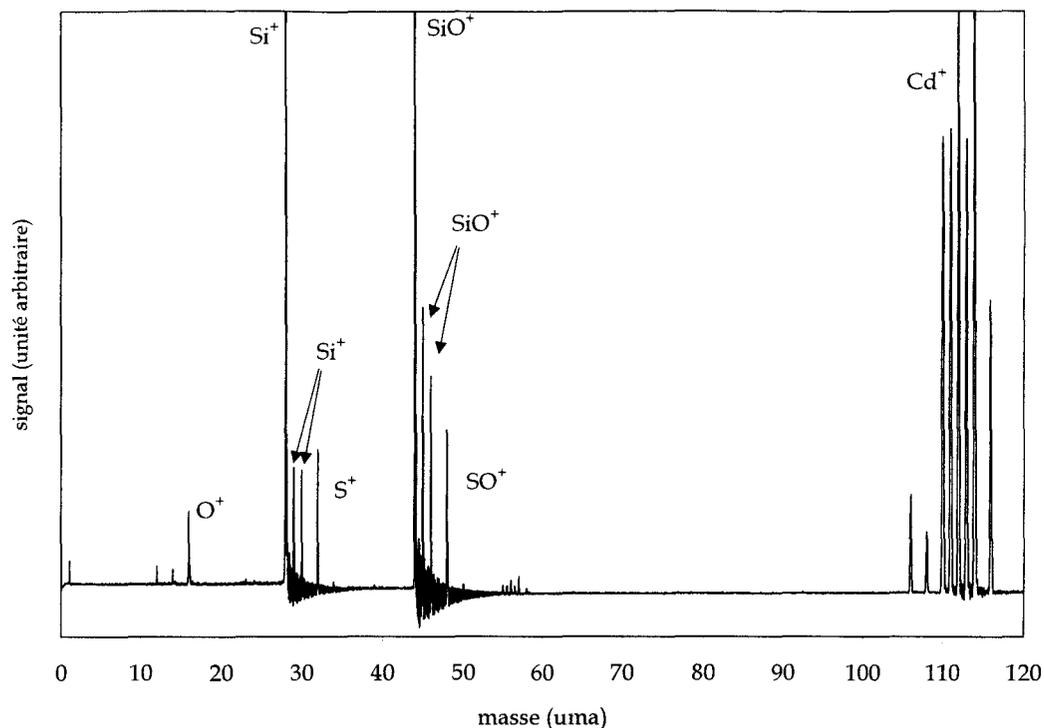


Figure 11.

*Ablation laser (532 nm) sur un échantillon de SiO₂ CdS 3% :
ionisation multiphotonique non résonante à 266 nm.*

Cet exemple d'analyse d'un élément particulier piégé dans une matrice laisse présager de l'efficacité d'une technique d'ablation laser similaire, couplée à une ionisation multiphotonique résonante :

- L'isotope 106 du Cadmium est représenté avec un rapport signal sur bruit d'environ 20, son abondance naturelle est environ 1% et le taux de dopage 3%. La sensibilité de la technique de détection dans sa configuration d'ionisation non résonante est donc estimée à 10 ppm. Or la technique d'ionisation REMPI, présentée au chapitre II est décrite comme augmentant considérablement la limite de sensibilité. L'utilisation de lasers accordables devrait alors permettre d'atteindre des seuils de détection de l'ordre de 10-100 ppb [20].
- Dans le cas où l'espèce en faible concentration que l'on cherche à détecter a une masse proche de celle d'un composé majoritaire, l'analyse devient difficile. Cet

inconvenient est illustré par le pic de SO qui se situe dans le pied du composant majoritaire de la matrice et de ses isotopes, SiO, ^{29}SiO , ^{30}SiO . Là encore, l'ionisation résonante de l'espèce détectée permettrait d'éviter ce problème.

- Enfin, le pic présent à la masse 32 illustre concrètement le problème lié aux interférences isobares. Il peut effectivement être attribué soit au soufre, espèce minoritaire, soit à l'oxygène moléculaire, composant essentiel du substrat. L'introduction d'une étape résonante lèverait alors toute ambiguïté.

L'étude menée sur cet échantillon montre les inconvénients de la technique d'ionisation non résonante. Que ce soit au niveau de la détection sur un fond continu ou au niveau des interférences isobares, l'ionisation résonante apparaît comme étant plus efficace en raison de sa sélectivité. Cependant, l'ionisation non résonante garde son utilité pour certaines études qui imposent de disposer d'une vision d'ensemble de la composition du plasma généré lors du processus d'ablation laser. C'est le cas pour l'analyse des charbons présentée dans la partie suivante.

III.2.c Les charbons

1) Présentation des agrégats de carbone

Les agrégats de carbone C_n jouent un rôle essentiel dans des domaines aussi différents que la combustion, la catalyse ou la chimie interstellaire. Les plus célèbres d'entre eux, les fullérènes, C_n ($n \geq 40$) ont été étudiés très largement au cours des dix dernières années [28-32]. Ils sont également impliqués dans l'élaboration des nanostructures qui présentent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés structurales et électroniques.

Ces agrégats peuvent être produits par ablation laser de matériaux carbonés variés suivie ou non d'une expansion supersonique : graphite [30], molécules aromatiques [33], polymères [34-37], fullérènes [38] ou charbon [32,39]. On observe en général une distribution de taille plurimodale [40,28], bien décrite par des lois

lognormales [41]. L'ablation du graphite en jet supersonique produit par exemple deux distributions majeures : un premier lobe ($1 \leq n \leq 30$) présente un maximum vers $n = 15$, un second correspondant aux fullérènes ($30 \leq n \leq 150$) présente un maximum vers $n = 60-100$ [20,29,40,42]. Les intensités intra et inter-distributions dépendent des conditions expérimentales de l'ablation (énergie laser, longueur d'onde, focalisation, ...) [43].

La formation des agrégats même petits n'est pas encore bien comprise. On admet actuellement qu'ils se forment en phase gazeuse, par croissance grâce aux réactions ions-molécules [34,44-46] : les premières molécules à se former sont de petites chaînes linéaires ; quand elles dépassent la dizaine d'atomes, la croissance se poursuit sous forme de cycles, puis de polycycles qui se transforment en fullérènes [46,47]. Des résultats récents montrent cependant qu'il existe deux types de processus dépendant de la fluence utilisée : croissance à partir de vapeur de carbone produite à haute fluence, émission de gros agrégats suivis de fragmentation à basse fluence [48].

Les agrégats de carbone hydrogénés C_nH_m présentent également un grand intérêt dans la mesure où ils sont de même nature que les molécules aromatiques ou les précurseurs de la suie produite dans la combustion des hydrocarbures [33,44,49].

La découverte dans le milieu interstellaire, circumstellaire et cométaire de radicaux et de molécules apparentés (C_n , C_nH , C_nH_2 , HC_nN , C_nN ,...) montre que les agrégats de carbone interviennent également dans des conditions physico-chimiques « exotiques » [50]. Ils sont également des candidats à l'interprétation de l'extinction interstellaire dans l'UV/visible, des bandes interstellaires diffuses (DIB) [51] et de l'émission des bandes infrarouges non identifiées (UIB) [52].

La solution de ces deux problèmes reste un enjeu majeur de l'astrophysique, car malgré une intense activité de nombreuses incertitudes subsistent quant à la nature des espèces et des processus responsables des propriétés optiques des milieux circumstellaires et interstellaires. [52]. En particulier, les critiques formulées à l'encontre des modèles antérieurs ont conduit R. Papoular et col. à proposer en 1989 un modèle basé sur les propriétés des charbons [53]. En effet, même si le charbon a une origine biologique, ses conditions de formation et d'évolution conduisent à l'élaboration d'un matériau de structure définie et homogène à l'échelle du globe, quelle que soit son origine géographique ou botanique [54]. Le diagramme de Van Krevelen permet de classer les différents types de

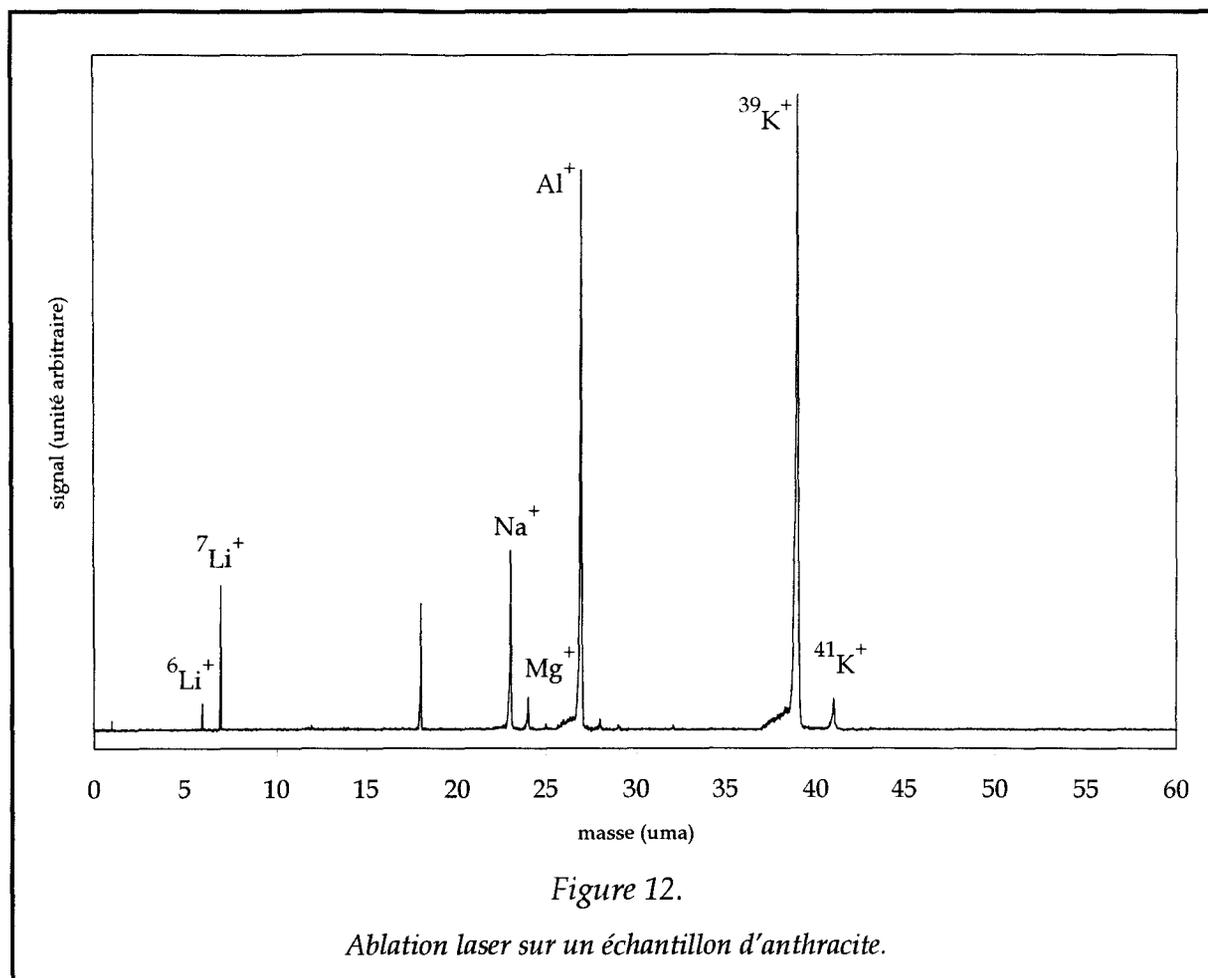
charbons en fonction des rapports H/C et O/C [55] et met en évidence l'évolution naturelle des charbons. Celle-ci est essentiellement liée à l'augmentation de température avec la profondeur et correspond à une carbonisation et une graphitisation graduelle du matériau avec perte progressive des groupements oxygénés et hydrogénés.

La présence simultanée dans le milieu interstellaire de petites chaînes carbonées et de grains carbonacés, dont les charbons semblent être un bon modèle, permet d'envisager un lien entre ces deux entités, les petites molécules pouvant être formées puis éjectées suite au bombardement de la surface des grains par des photons ou des faisceaux de particules [54,56].

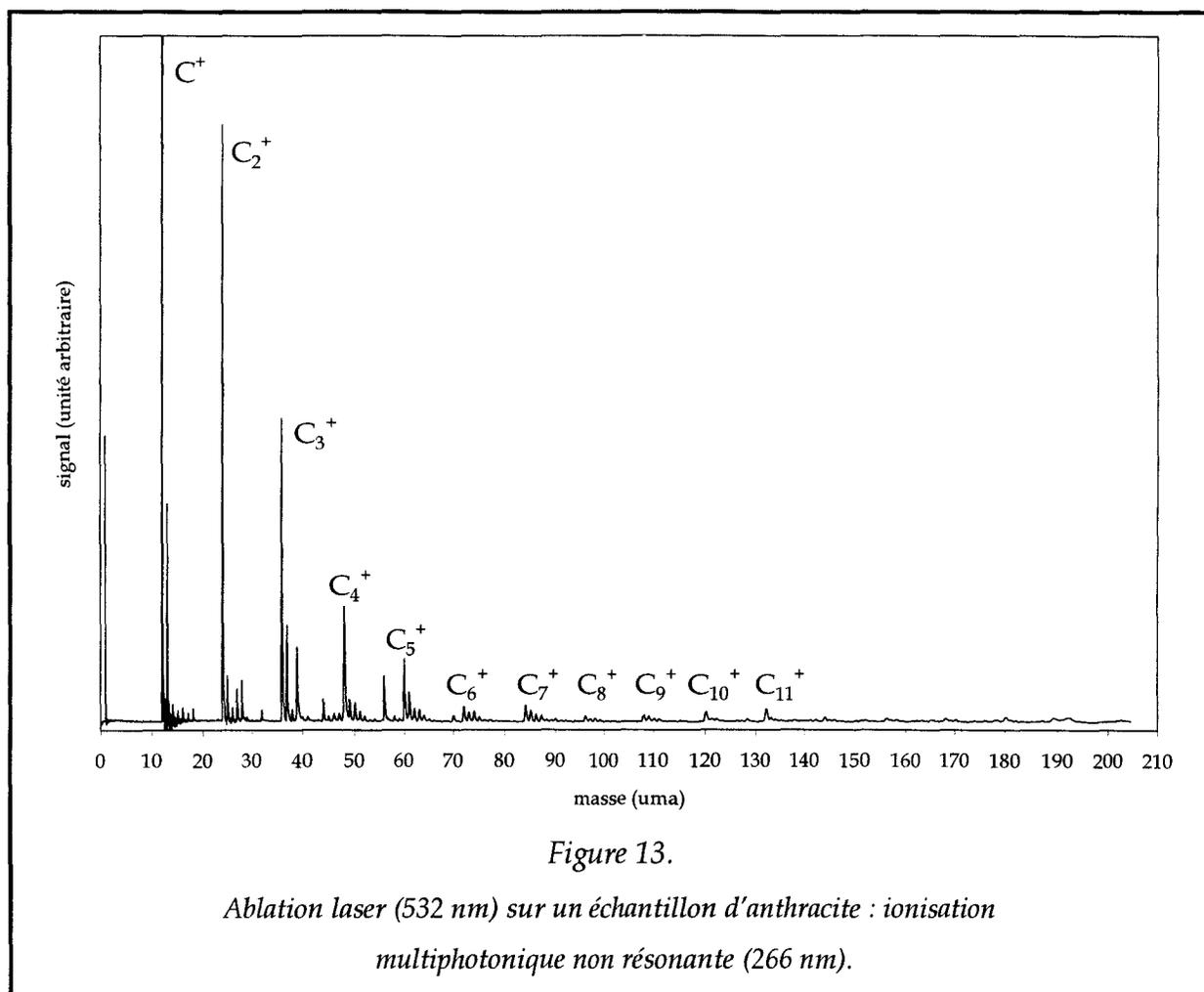
2) Résultats expérimentaux

Les résultats décrits dans cette partie ont été obtenus lors de l'ablation d'un échantillon d'antracite, charbon de rang élevé caractérisé par une maturation importante [52].

Le laser d'ablation (532 nm, 2,33 eV, $E_{\max} \cong 100$ mJ) était focalisé sur la surface du solide à l'aide d'une lentille de 250 mm de distance focale. La rotation manuelle du porte échantillon permet d'explorer différentes zones de la surface. L'ionisation est produite par le laser YAG (266 nm, 4,66 eV, 15 mJ) focalisé par une lentille de 300 mm de distance focale au centre de la zone d'extraction (électrodes A_1 et A_2 figure 3).



Pour les raisons évoquées au paragraphe III, nous avons eu des difficultés à obtenir des conditions d'ablation stables, et il a fallu limiter l'énergie d'ablation au voisinage du seuil d'ablation ($E < 10 \text{ mJ}$). Par ailleurs, même quand ces conditions sont réunies, et même si tous les tirs lasers donnent des spectres de masse exploitables, certains d'entre eux ne font apparaître que les masses correspondant à des éléments métalliques : Li, Na, Mg, Al, K (figure 12), alors que d'autres mettent clairement en évidence des molécules aromatiques de formule brute C_nH_m , sans aucune trace d'éléments métalliques (figure 13 et 14). Ces différences s'expliquent aisément par la structure pétrologique hétérogène du charbon qui contient à la fois des composés minéraux (silicates, carbonates, argiles) et des composés organiques « purs » formés presque exclusivement de carbone, d'hydrogène et de l'oxygène, organisés en unités structurales de base [54]. Le fait par ailleurs que nous n'observons pas de pics intenses correspondant à des molécules contenant de l'oxygène est en accord avec la nature semi-graphitisée du charbon étudié. Seuls deux pics de faible intensité peuvent en effet être attribués à de telles molécules : 32 (O_2^+) et 44 (CO_2^+).

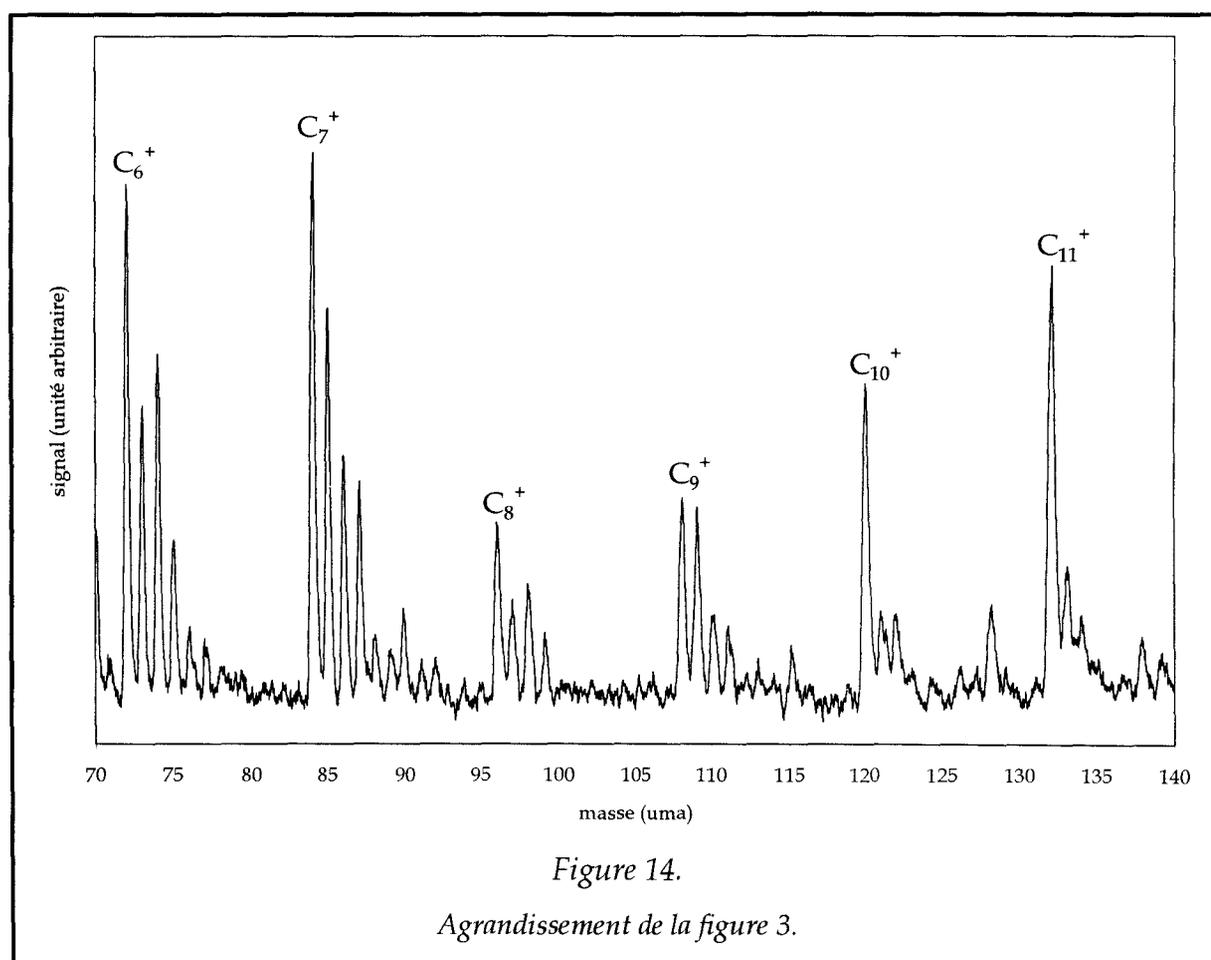


La figure 13 présente un spectre de masse typique dans lequel les pics d'intensité maximum correspondent à des agrégats de carbone pur caractérisés par $1 \leq n \leq 16$. Leur intensité décroît régulièrement depuis $n = 1$. Seuls les pics $n = 10$ et $n = 11$ apparaissent plus intenses que leurs proches voisins (figure 14).

Jusqu'à $n = 9$, les pics C_n sont accompagnés de pics C_nH_m caractérisés par $m < 9$ dont l'intensité décroît rapidement avec m . Il faut noter cependant qu'en raison de la présence de l'isotope ^{13}C avec une abondance relative de $p = 1,1\%$, chaque pic C_n est accompagné d'extra-pics aux masses $12n+1$ et $12n+2$ correspondant aux molécules $^{13}C^{12}C_{n-1}$ et $^{13}C_2^{12}C_{n-2}$ [44]. Ces extra-pics contribuent à l'intensité observée pour C_nH et C_nH_2 . Pour les valeurs de n qui nous concernent ($n \sim 5-15$), on montre facilement que le rapport des intensités de $^{12}C_n$ et $^{13}C^{12}C_{n-1}$ est voisin de np : exprimée en % de celle de C_n , l'intensité du

pic $12n+1$ est environ égale au nombre d'atomes de carbone dans l'agrégat. L'intensité correspondant à un agrégat contenant deux atomes ^{13}C est beaucoup plus faible puisque le rapport des intensités de $^{13}\text{C}^{12}\text{C}_{n-1}$ et $^{13}\text{C}_2^{12}\text{C}_{n-2}$ vaut environ $(n-1)p/2$.

Enfin, le fait que nous n'observons pas de fullérènes est sans doute lié aux conditions d'ablation. Plusieurs auteurs ont montré en effet que l'ablation du graphite sous vide ne produisait des fullérènes qu'après que le laser ait créé un cratère dans le matériau [57-59]. Nous ne sommes certainement pas dans ce cas puisque les spectres sont obtenus avec seulement quelques tirs laser de faible énergie.



3) Discussion

La distribution en masse mise en évidence dans nos expériences apparaît très différente de celle observée par d'autres auteurs dans l'ablation du graphite ou de polymères en jet supersonique ou sous vide, que ce soit par l'analyse directe des ions positifs ou négatifs produits dans l'ablation, ou par l'étude des neutres :

- L'intensité des pics C_n présentent en général une alternance n pair/impair, avec une intensité maximum située vers $n = 10-15$ ce que nous n'observons pas. [32,43,45,59-61] (cf. figure 15 tirée de [62]).
- Dans des expériences d'ablation du graphite sous vide, Gaumet et col. [43] ont montré que le maximum de la distribution en taille se décalait vers les faibles valeurs de n avec l'accroissement de l'énergie des impulsions laser ; l'allure générale des intensités des C_1 , C_3 , C_5 observés par ces auteurs est analogue à la nôtre pour une énergie d'ablation voisine de 10 mJ/impulsion, valeur du même ordre de grandeur que celle que nous utilisons. Néanmoins, une différence essentielle subsiste puisque ces auteurs n'observent avec une intensité notable que les pics de masse correspondant à n impair.
- Les résultats présentés par Creasy et Brenna suggèrent que l'ablation conduit à la formation d'un plasma à une température de l'ordre de 4000 K [35]. A cette température, la molécule la plus abondante est C_3 [63], en accord avec certains résultats expérimentaux [34,35,59] mais qui ne correspond pas à nos observations.
- L'intensité des pics C_nH_m observés lors de l'ablation du graphite en atmosphère hydrogénée présente en général un maximum pour des valeurs $m \geq 2$ [36,44,64-66]. Dans nos expériences, C_n est toujours plus intense que les C_nH_m . La figure 16, tirée de Broyer et col., [66] illustre bien cette différence. Par ailleurs, et contrairement à ce qui est observé lors de la formation d'agrégat en atmosphère hydrogénée [44,66], la décroissance rapide de l'intensité quand m augmente, de même que l'intensité moyenne du pic H, montre que la quantité d'hydrogène disponible est relativement faible, ce qui est en accord avec la nature semi-graphitisée du charbon étudié, déjà évoquée ci-dessus.

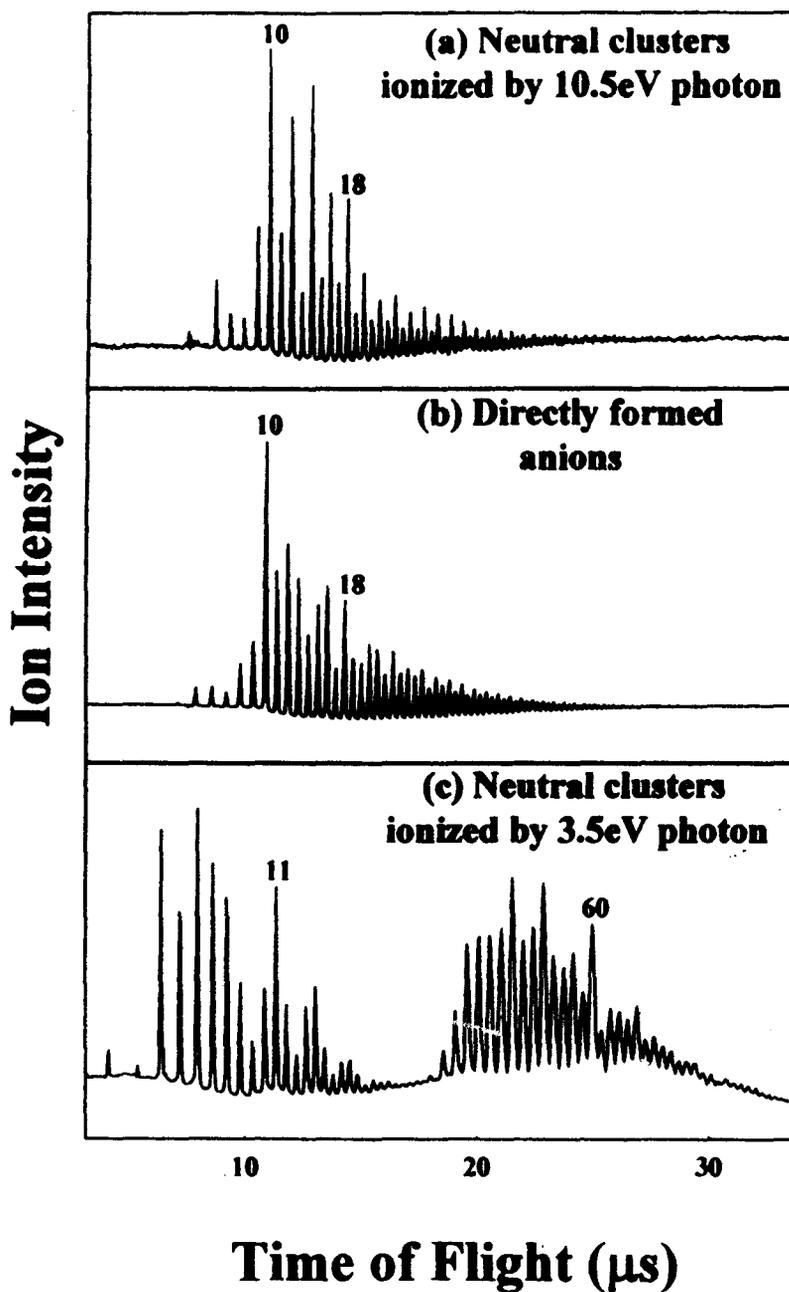


FIG. 1. (a) Photoionization TOF mass spectrum of carbon clusters obtained by using 10.5 eV photon. (b) TOF mass spectrum of carbon cluster anions. (c) Photoionization TOF mass spectrum obtained by using 3.5 eV photon. Cluster source conditions were kept constant for (a), (b), and (c).

Figure 15.

Tirée de K. Kaizu et col. *J. Chem. Phys.*, 106, 9954 (1997).

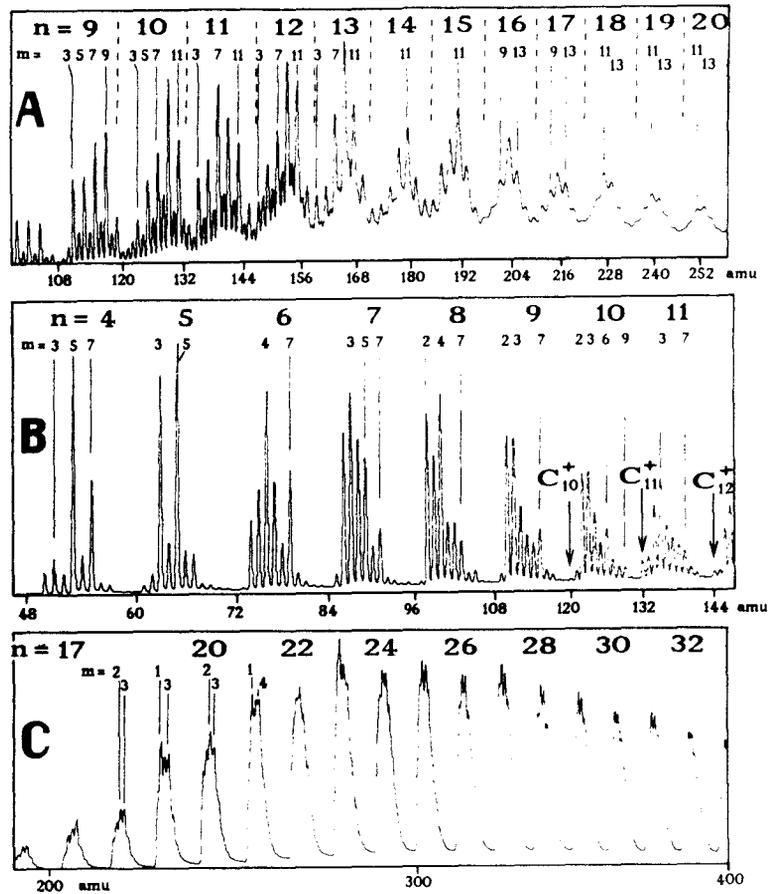


Fig. 2. Mass spectra of partially hydrogenized carbon clusters. (A) $t_2=700 \mu\text{s}$, $t_3=150 \mu\text{s}$, minimum cluster formation time. (B) and (C): $t_2=t_3=300 \mu\text{s}$, maximum cluster formation time, two different size regimes. The abscissa is scaled by atomic mass units. n is the carbon cluster size and m the number of hydrogen ligands corresponding to the formula $C_nH_m^+$.

Figure 16.

Tirée de M. Broyer et col. *Chem. Phys. Lett.*, 198, 128 (1992).

Les agrégats neutres observés par photo-ionisation peuvent présenter une distribution en masse très différente de celle observée pour les ions positifs directement issus de l'ablation, en raison notamment des propriétés de photo-ionisation particulières à chaque agrégat. En particulier, les potentiels d'ionisation dépendent fortement de la taille et de la structure des agrégats [67,68]. Ces auteurs suggèrent par exemple que l'intensité élevée observée pour certains agrégats serait due à une facilité d'ionisation plus grande des neutres correspondants, plutôt qu'à une stabilité plus importante de ces agrégats liée par exemple à une structure particulière. Cette remarque s'applique certainement au pic C_{11} de nos spectres, qui présente systématiquement une intensité plus importante que celle de ses voisins les plus proches. Les mesure de Bach et Eyler [67] ont montré en effet que le potentiel d'ionisation de C_{11} était de seulement 7,45 eV, nettement plus faible que celui de C_{10} (9,1 eV) ou de C_{12} (8,5 eV). Une remarque analogue peut sans doute être faite au sujet du pic C_7 .

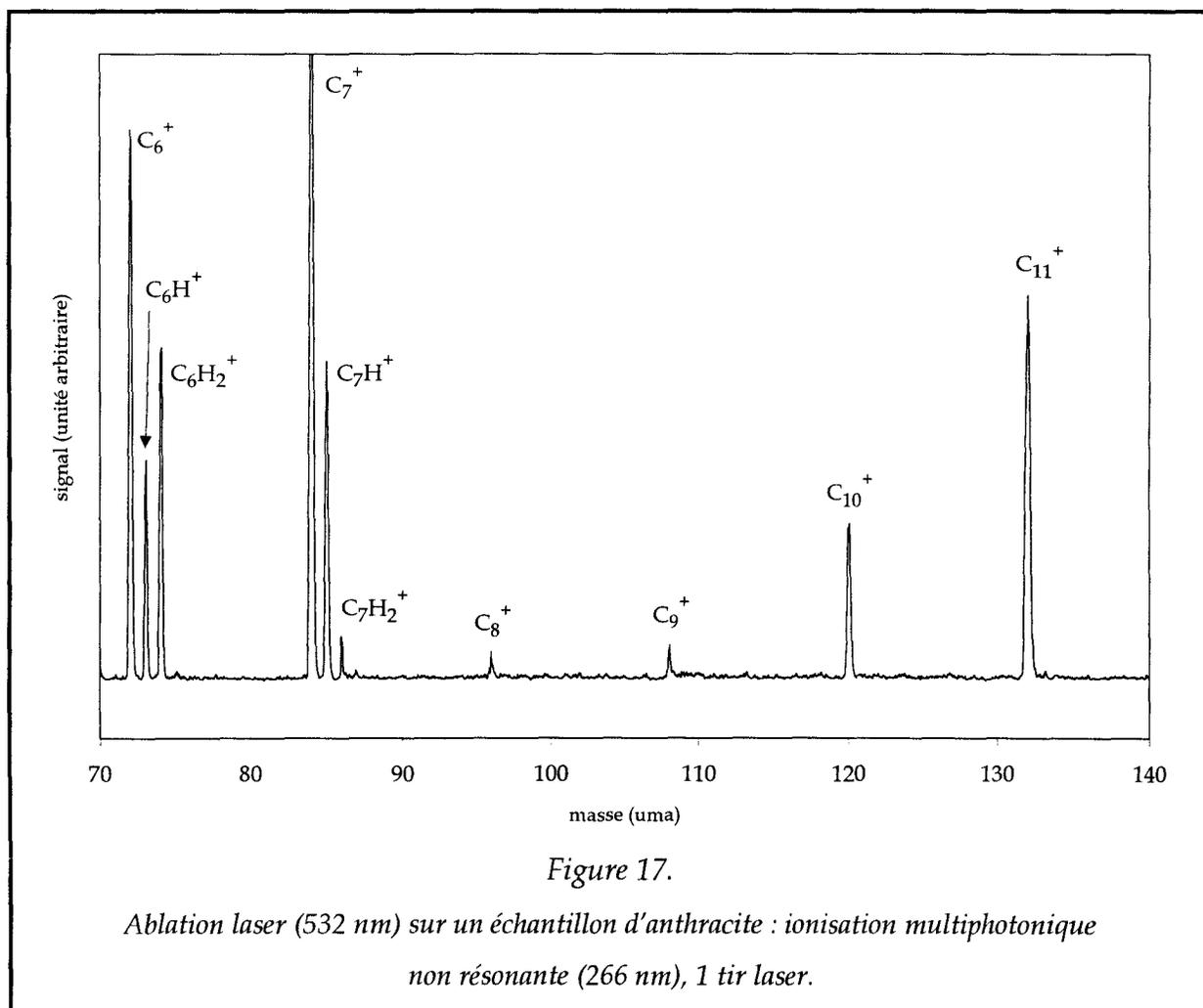
Agrégat C_n :	Potentiel d'ionisation en eV.	Agrégat C_n :	Potentiel d'ionisation en eV.
C_1	11,3	C_8	8,8
C_2	12,1	C_9	8,8
C_3	12,9	C_{10}	9,1
C_4	12,6	C_{11}	7,45
C_5	12,3	C_{12}	8,5
C_6	9,6	C_{13}	8,1
C_7	8	C_{14}	8,5

Tableau 2.

Potentiel d'ionisation des premiers C_n d'après [68].

Dans la mesure où les potentiels d'ionisation croissent fortement quand n décroît (il faut trois photons pour ioniser les agrégats C_1 - C_5 , alors que deux suffisent à partir

de C_6 , cf. tableau 2), il est clair que l'allure générale de la distribution des intensités ne peut être expliquée par les propriétés de photo-ionisation et reflète principalement la distribution des abondances.



Les spectres de masse font également apparaître que les composés hydrogénés C_nH_m présents pour toutes les valeurs $n \leq 9$, disparaissent pour $n > 10$ ne laissant qu'un seul pic intense à la masse C_n . Ce résultat particulièrement net dans nos spectres obtenus avec un seul tir laser (figure 17), suggèrent qu'il existe à la valeur $n = 10$ une transition entre deux types de structure moléculaire : jusque $n = 9$, la structure linéaire des agrégats laisse des liaisons libres et leur confère une réactivité élevée, alors que la structure cyclique qui apparaît à $n = 10$ est beaucoup moins réactive car elle ne présente pas de sites radicalaires.

Cette hypothèse est validée par les études de réactivité [65,66,69,70], de mobilité [71], et par les résultats des calculs ab-initio de structure [72-76]. Les calculs théoriques prévoient en particulier que C_9 est l'agrégat le plus gros dont la structure de l'état fondamental est linéaire [77,78]. Par ailleurs, il a été montré expérimentalement par une étude de leurs modes de vibration que les agrégats C_3 - C_7 , C_9 ont effectivement une structure linéaire [79-82]. Maier et col. ont également observés les spectres électroniques d'un grand nombre de chaînes carbonées (C_{2n}^- , C_{2n} , $C_{2n}H$, C_{2n+1}) et ont confirmé leur structure linéaire [55,83,84]. Les calculs ab-initio montrent également qu'il existe en général des isomères stables de basse énergie, monocycliques quand l'état fondamental est linéaire, linéaires quand il est cyclique. Saykally et col. ont par exemple montré expérimentalement que C_{13} possédait une structure linéaire métastable [85].

Le spectre de la figure 14 obtenu après accumulation de 250 tirs laser montre pour $n \geq 10$ la présence en faible quantité des masses $12n+1$ et $12n+2$. Si l'intensité du pic $12n+1$ est compatible avec celle attendue pour $^{13}C^{12}C_{n-1}$, celle du pic $12n+2$ apparaît supérieure à la valeur théorique (0,5% de l'intensité du pic $12n+1$) et suggère la présence des espèces $C_{10}H_2$ et $C_{11}H_2$. Ces espèces appartiennent à la famille des polyacétylènes et peuvent être interprétées comme résultant des chaînes linéaires métastables C_{10} et C_{11} stabilisées par la réaction des extrémités radicalaires avec des atomes d'hydrogène [86].

4) Conclusion

La distribution des C_n observée dans nos expériences ne correspond ni à la composition d'un plasma à 4000 K formé par le laser, ni à celle issue d'un processus d'agrégation analogue à celui observé en jet supersonique. L'influence de la valeur des potentiels d'ionisation a été mise en évidence mais elle ne peut à elle seule expliquer les distributions observées. L'interprétation des observations passe par la compréhension détaillée de la formation des agrégats et donc par une étude de la dynamique de croissance ou de fragmentation de ces espèces au cours de l'expansion du nuage d'ablation. Les expériences en cours visent à étudier l'abondance absolue et relative des agrégats purs et hydrogénés en fonction de l'énergie d'ablation et de photo-ionisation et à caractériser la

dynamique de l'expansion par une étude de l'influence du délai entre ablation et photo-ionisation [65,87].

Au vu des résultats obtenus dans l'ablation du graphite en atmosphère hydrogénée, le rapport C/H (de l'ordre de 3-5 pour un anthracite) est certainement un paramètre important de l'expérience et son influence sera analysée par l'étude de charbons de différents rangs qui nous ont été fournis par C. Reynaud (CEA).

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] D.M. Lubman. *Lasers and Mass Spectrometry*, Oxford University Press, New-York (1990), page 353.
- [2] C. Xu, Y. Long, R. Zhang, L. Zhao, S. Qian, Y. Li, *Appl. Phys. A*, **66**, 99 (1998).
- [3] A. Van Order et R.J. Saykally, *Chem. Rev.*, **98**, 2313 (1998).
- [4] L.M. Nuwaysir et C.L. Wilkins, dans référence [1], page 291.
- [5] D.P. Land, D.T.S. Wang, T.-L. Tai, M.G. Sherman, J.C. Hemminger, R.T. McIver, dans référence [1] page 157.
- [6] C.H. Becker, dans référence [1] page 85.
- [7] D.E. Schilke et R.J. Levis, *Rev. Sci. Instrum.*, **65**, 1903 (1994).
- [8] R.E. Russo, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 14A (1995).
- [9] R.F.W. Herrman, J. Gerlach, E.E.B. Campbell, *Appl. Phys. A*, **66**, 35 (1998).
- [10] C.L. Liu, J.N. Leboeuf, R.F. Wood, D.B. Geobegan, J.M. Donato, K.R. Chen, A.A. Puretzky, *Materials Science and Engineering B*, **47**, 70 (1997).
- [11] E.H. Piepmeier, *Analytical Applications of Lasers*, Wiley, New-York (1986), page 635.
- [12] E. F. Cromwell, P. Arrowsmith, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 1652 (1995).
- [13] M.R. Smith, D.W. Koppenaal, O.T. Farmer, *AIP Conf. Proc.*, n°228, (1993) page 117.
- [14] J.W. Hager, *Anal. Chem.*, **61**, 1243 (1989).
- [15] T.J. Goldsack, J.D. Kilkenny, B.J. MacGowan, S.A. Veats, P.F. Cunningham, C.L.S. Lewis, M.H. Key, P.T. Rumsby, W.T. Toner, *Opt. Comm.*, **42**, 55 (1982).

- [16] K. Kagawa et S. Yokoi, *Spectrochim. Acta*, **73B**, 789 (1982).
- [17] I. Zergioti, M. Velegrakis, G.N. Haidemenopoulos, *Appl. Surf. Sci.*, **126**, 92 (1998).
- [18] R.W. Dreyfus, *J. Appl. Phys.*, **69**, 1721 (1991).
- [19] P. Arrowsmith dans [1] page 179.
- [20] R.W. Odom, B. Schueler dans [1] page 103.
- [21] S. Amoroso, A. Amodo, V. Berardi, R. Bruzzese, N. Spinelli, R. Velotta, *Appl. Surf. Sci.*, **96-98**, 175 (1996).
- [22] R.E. Walkup, J.M. Jasinski, R.W. Dreyfus, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 1690 (1986).
- [23] B. Dubreuil, T. Gibert, M.F. Barthe, J.L. Debrun, *Lasers in Engineering*, **1**, 283 (1993).
- [24] I.S. Borthwick, K.W.D. Ledingham, R.P. Singhal, R. Zheng, M. Campbell, *Spectrochim. Acta B*, **51**, 127 (1996).
- [25] Handbook of Chemistry and Physics, 54^{ème} édition (1973-1974).
- [26] I.L. Koumenis, M.L. Vestal, A.L. Yergey, S. Abrams, S.N. Deming, T.W. Hutchens, *Anal. Chem.*, **67**, 4557 (1995).
- [27] J.M. Nedelec, thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, (1998).
- [28] E.A. Rohlfing, D.M. Cox, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3322 (1984).
- [29] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **318**, 162 (1985).

- [30] R.E. Smalley, *Acc. Chem. Res.*, **25**, 98 (1992).
- [31] J. Ahrens, R. Kovacs, E.A. Shafranovskii, K.H. Homann, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **98**, 265 (1994).
- [32] P.F. Greenwood, *Org. Mass. Spectrom.*, **29**, 61 (1994).
- [33] N. Zhang, Z. Yu, Z. Gao, Q. Zhu, F. Kong, *Chem. Phys. Lett.*, **205**, 178 (1993).
- [34] C.E. Otis, *Appl. Phys.*, **B49**, 455 (1989).
- [35] W.R. Creasy, J.T. Brenna, *Chem. Phys.*, **126**, 453 (1988).
- [36] E.E.B. Campbell, G. Ulmer, B. Hasselberger, H.G. Busmann, I.V. Hertel, *J. Chem. Phys.*, **93**, 6900 (1990).
- [37] W.R. Creasy, J.T. Brenna, *J. Chem. Phys.*, **92**, 2269 (1990).
- [38] I. Zhu, P.P. Ong, L. Zhao, R.J. Zhang, Y.F. Li, *Appl. Phys. B*, **66**, 99 (1998).
- [39] J.J. Morelli, dans [1], page 138.
- [40] C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 103, (1994).
- [41] C.R. Wang, R.B. Huang, Z.Y. Liu, L.S. Zheng, *Chem. Phys. Lett.*, **227**, 109 (1994).

- [42] A. O'Keefe, M.M. Ross, A.P. Baranowski, *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 17 (1986).
- [43] J.J. Gaumet, A. Wakisaka, Y. Shimizu, Y. Tamori, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1667 (1993).
- [44] E.A. Rohlfing, *J. Chem. Phys.*, **93**, 7851 (1990).
- [45] A. Wakisaka, J.J. Gaumet, Y. Shimizu ; Y. Tamori, H. Sato, K. Tokumaru, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 1001 (1993).
- [46] A.L. Alexandrov, V.A. Schweigert, *Chem. Phys. Lett.* **263**, 551 (1996).
- [47] R.O. Jones, G. Seifert, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 443 (1997).
- [48] T. Moriwaki, K. Kobayashi, M. Osaka, M. Ohara, H. Shiromaru, Y. Achiba, *J. Chem. Phys.*, **107**, 8927 (1997).
- [49] T. Baum, S. Löffler, P. Löffler, P. Weilmünster, K.H. Homann, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **96**, 841 (1992).
- [50] P.F. Bernath, K.H. Hinkle, J.J. Keaddy, *Science*, **244**, 562 (1989).
- [51] P. Freivogel, J. Fulara, M. Jakabi, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.*, **103**, 54 (1995).
- [52] O. Guillois, thèse de doctorat, « Les Charbons en tant que modèles des poussières circum- et interstellaires carbonées », Université de Paris-Sud, (1996).

- [53] R. Papoular, J. Conard, M. Giuliano, J. Kister, G. Mille, *Astron. Astrophys.*, **217**, 204 (1989).
- [54] R. Papoular, J. Conard, O. Guillois, I. Nenner, C. Reynaud, J.N. Rouzaud, *Astron. Astrophys.*, **315**, 222 (1996).
- [55] D. Van Krevelen, « *Coal* », Elsevier Eds, Amsterdam (1993).
- [56] F.M. Devienne, M. Teisseire, *Astron. Astrophys.*, **147**, 54 (1985).
- [57] D.M. Cox, K.C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **88**, 1588 (1988).
- [58] A. O'Keefe, M.M. Ross, A.P. Baranowski, *Chem. Phys. Lett.*, **130**, 17 (1986).
- [59] P. Pradel, P. Monchicourt, J.J. Laucagne, M. Perdrix, G. Watel, *Chem. Phys. Lett.*, **158**, 412 (1989).
- [60] J. Berkowitz, W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2735 (1964).
- [61] F. Kokai, Y. Koga, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B121**, 387 (1997).
- [62] K. Kaizu, M. Kohno, S. Suzuki, H. Shiromaru, T. Moriwaki, Y. Achiba, *J. Chem. Phys.*, **106**, 9954 (1997).
- [63] H.R Leider, O.H. Krikorian, D.A. Young, *Carbon*, **11**, 555 (1973).

- [64] J.R. Heath, Q. Zhang, S.C. O'Brien, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 359, (1987).
- [65] M. Doverstal, B. Lindgren, U. Sassenberg, H. Yu, *Z. Phys. D*, **19**, 447 (1991).
- [66] M. Broyer, A. Goeres, M. Pellarin, E. Sedlmayr, J.L. Vialle, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.*, **198**, 128 (1992).
- [67] S.B.H. Bach, J.R. Eyler, *J. Chem. Phys.*, **92**, 358 (1990).
- [68] R. Ramanathan, J.A. Zimmerman, J.R. Eyler, *J. Chem. Phys.*, **98**, 7838 (1993).
- [69] S.W. McElvany, B.L. Dunlap, A. O'Keefe, *J. Chem. Phys.*, **86**, 715 (1987).
- [70] Q.L. Zhang, S.C. O'Brien, J.R. Heath, Y. Liu, R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **90**, 525 (1986).
- [71] G. Von Helden, M.T. Hsu, P.R. Kemper, M.T. Bowers, *J. Chem. Phys.*, **95**, 3835 (1991).
- [72] Q. Fan, G.V. Pfeiffer, *Chem. Phys. Lett.*, **162**, 472 (1989).
- [73] J. Bernhole, J.C. Phillips, *Phys. Rev. B*, **33**, 33(1986).
- [74] J. Bernhole, J.C. Phillips, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3258 (1986).

- [75] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. François, *Chem. Phys. Lett.*, **242**, 570 (1995).
- [76] J.M.L. Martin, J. El-Yazal, J.P. François, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, 9 (1996).
- [77] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *Chem. Phys. Lett.*, **240**, 521 (1995).
- [78] J.M.L. Martin, P.R. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **100**, 6047 (1996).
- [79] S. Yang, K.J. Taylor, M.J. Craycraft, J. Conceicao, C.L. Pettiette, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 431 (1988).
- [80] H. Handschuh, G. Ganteför, B. Kessler, P.S. Bechthold, W. Eberhardt, *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 1095 (1995).
- [81] A. Van Orden, R.A. Provencal, F.N. Keutsch, R.J. Saykally, *J. Chem. Phys.*, **105**, 6111 (1996).
- [82] J.R. Heath, R.J. Saykally dans « *On Clusters and Clustering, from Atoms to Fractals* » P.J. Reynolds Eds (Elsevier Amsterdam), 1993 page 7.
- [83] D. Forney, P. Freivogel, M. Grutter, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.*, **104**, 4954 (1996).
- [84] D. Forney, J. Fulara, P. Freivogel, M. Jakabi, D. Lessen, J.P. Maier, *J. Chem. Phys.*, **103**, 48 (1995).

- [85] T.F. Giesen, A. Van Orden, H.J. Hwang, R.S. Fellers, R.A. Provencal, R.J. Saykally, *Science*, **265**, 756 (1994).
- [86] R.J. Lagow, J.J. Kampa, H.C. Wei, S.L. Battle, J.W. Genge, D.A. Laude, C.J. Harper, R. Bau, R.C. Stevens, J.F. Haw, E. Munson, *Science*, **267**, 362 (1995).
- [87] K. KoKai, H. Niino, A. Yabe, *Appl. Phys. A*, **67**, 607 (1998).

CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce mémoire résument le travail réalisé au cours de ma thèse de doctorat au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (LSH) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. A l'issue de mon Diplôme d'Etudes Approfondies portant sur la détection de polluants dans l'atmosphère (photo-acoustique, diodes laser) et dans le cadre du lancement d'un axe de recherche inédit au sein du laboratoire, il m'a été demandé de participer à la conception, à la mise en œuvre et au développement d'un spectromètre de masse à temps de vol couplé à une ionisation multiphotonique résonnante. Les deux applications développées dans le cadre de ce travail concernent la détection d'intermédiaires de réaction dans les flammes et l'étude d'échantillons solides par ablation laser sous vide.

La période de conception de l'ensemble du dispositif (recherche bibliographique, visites d'équipes utilisatrices de ces techniques d'analyse, commandes de matériels) est décrite dans la première partie de ce mémoire. Le principe de fonctionnement du spectromètre de masse et les différents éléments qui le constituent ainsi que leur fonction dans la chaîne de détection sont présentés. Un accent particulier est porté sur une caractéristique essentielle : la résolution. Les facteurs qui la limitent sont examinés et les solutions mise en œuvre pour l'améliorer sont présentées.

La deuxième partie correspond à l'utilisation du spectromètre en conditions d'analyse d'intermédiaires de réactions dans les flammes. Cette expérience a été réalisée dans le cadre d'une collaboration (projet PIRATS) entre le LSH et le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3). Le spectromètre de masse que nous avons développé a été adapté sur un brûleur à flamme plate qui équipe le LC3. Les études ont porté sur le radical CH_3 , intermédiaire réactionnel dans la combustion des hydrocarbures.

La technique d'ionisation REMPI (2+1) autour de 333 nm que nous avons utilisée est décrite à l'aide d'un modèle théorique et d'une discussion concernant la cinétique du processus. Les conclusions de cette discussion sont confirmées par les résultats d'une étude expérimentale en énergie. Sur le plan quantitatif, la méthode REMPI a été utilisée pour établir des profils de concentration de CH₃ dans différentes flammes. La comparaison avec les profils obtenus par impact électronique (IE) valide la technique REMPI/TOF encore peu utilisée sur les flammes et montre la meilleure reproductibilité des mesures. La même conclusion s'impose par rapport à des expériences réalisées antérieurement au LC3 couplant une ionisation REMPI et une détection par filtre de masse quadripolaire : le spectromètre de masse à temps de vol apparaît alors comme étant la détection idéale dans le cas de l'utilisation de lasers à impulsions même si nous avons été gênés à l'époque par un signal parasite, problème résolu depuis. Les résultats obtenus lors de cette collaboration feront l'objet d'une publication, ils permettent d'envisager des études ultérieures notamment sur des molécules plus lourdes, sujettes à la fragmentation dans le cas de l'utilisation de techniques de détection classiques par impact électronique.

Enfin, la troisième partie de ce manuscrit résume les premiers développements de l'analyse de solides par ablation laser sous vide. Deux approches ont pu être réalisées compte tenu des sources lasers disponibles. La première fait appel à un unique laser YAG à impulsions (355 nm), elle concerne l'analyse des ions directement générés durant le processus d'ablation. Cette configuration s'est rapidement montrée insuffisante malgré les améliorations que nous avons apportées. La deuxième approche rendue possible grâce au prêt d'un deuxième laser YAG à impulsions est maintenant opérationnelle. Dans ce cas, l'analyse porte sur les neutres émis durant le processus d'ablation et ionisés par le second laser. Cette configuration, à l'inverse de la première, a révélé de grandes potentialités. La sensibilité de détection est estimée à 10 ppm sur des matrices vitreuses dopées synthétisées par une équipe du laboratoire (technique sol-gel). L'étude que nous avons entreprise sur les charbons a également montré l'intérêt de la technique d'ablation laser sous vide pour les études de synthèse, réactivité et propriétés des chaînes carbonées, linéaires ou cycliques, hydrogénées ou non.

L'étape suivante dans le développement du système d'analyse consiste à coupler les deux techniques testées séparément dans ce travail : l'ablation laser et l'ionisation multiphotonique résonante.

L'utilisation d'un laser ultraviolet (YAG quadruplé 266 nm) permettra d'augmenter le rendement d'ablation.

La méthode REMPI permettra alors d'accroître de façon importante la sensibilité (plusieurs ordres de grandeur). Sa grande sélectivité supprimera les problèmes liés aux interférences isobares ainsi que ceux liés à la détection d'une espèce minoritaire masquée par une espèce majoritaire proche.

La prochaine mise en œuvre d'un laser à colorants va nous donner la possibilité de poursuivre les études entamées dans le cadre de ce nouveau projet de recherche : analyse élémentaire d'échantillons de synthèse, étude de la cinétique de formation et spectroscopie d'agrégats carbonés hydrogénés (C_n , $C_nH_m...$) produits soit par ablation laser, soit dans les flammes de combustion.

