

Orsay
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

pour obtenir

Le TITRE de DOCTEUR EN SCIENCES

par

Dan MARESCAUX

Sujet:

Etude et réalisation d'une trappe radiofréquence. Application à l'analyse expérimentale des propriétés cinématiques des ions piégés et du photodétachement de l'ion négatif d'or.

Soutenue le 20 septembre 1996 devant le jury:

M. René-Jean CHAMPEAU
Mme Anne CRUBELLIER
M. Michel DESAINTFUSCIEN
M. Jean-Claude TABET
Mme Fernande VEDEL Rapporteur
M. Jean-Louis VIALLE Rapporteur



A Théo,

... C'est l'histoire d'un grec à Rome, qui se vantait qu'il
aurait fait, à Rhodes, un saut de plus de 20 pieds.

Alors, ils lui ont dit: "Hic Rhodos, hic salta".



Ce mémoire présente les résultats d'un travail exécuté au Laboratoire Aimé Cotton entre 1989 et 1995.

Tout d'abord, il convient de témoigner ma gratitude à l'égard de Mme Catherine Brechignac et MM. Jacques Bauche et René-Jean Champeau qui ont jugé que le chimiste que je suis serait capable d'accomplir ce travail et qui m'ont incité de le commencer à mon âge.

J'aimerais remercier tous ceux qui, j'utilise un barbarisme, m'ont supporté, mais plus encore celles qui m'ont littéralement supporté: Mmes Anne Crubellier et Donatella Pavolini. A ce titre, je tiens de présenter à Anne, dont la gentillesse et la délicatesse ont été soumises à une longue et rude épreuve par mon mauvais caractère, ma profonde reconnaissance.

Sans l'assistance et finalement la complète participation de M. Jacques Pinard, nos expériences sur les ions négatifs d'or n'auraient pas pu aboutir.

Une bonne partie des expériences qui ont nécessité l'utilisation d'une radiation laser n'aurait été jamais effectuée sans l'esprit coopératif de M. Pierre Camus.

L'occasion se présente pour rappeler combien nous sommes obligés envers Mme. Fernande et M. Michel Vedel de l'Université de Provence - Marseille, M. Gunther Werth de l'Université de Mainz et du collectif du Laboratoire de l'Horloge Atomique - Orsay dirigé par M. Michel Desaintfuscien, qui nous ont initiés au métier de "trappeur".

Je remercie M. Michel Desaintfuscien et M. Jean-Claude Tabet, pour avoir accepté de faire partie du jury, ainsi que les deux rapporteurs Mme Fernande Vedel et M. Jean-Louis Vialle, pour avoir accepté cette charge supplémentaire.

Une fois de plus, je dois montrer ma reconnaissance à R.-J. Champeau qui a dû se battre avec ma rédaction et, si des mauvaises tournures de phrase subsistent encore, j'en revendique orgueilleusement la paternité.

Pour la réalisation et le démarrage de cette expérience entièrement nouvelle au Laboratoire Aimé Cotton, la contribution des services techniques: bureau d'étude, mécanique, chaudronnerie, électronique a été essentielle.

La liste de tous ceux qui, soit par leur action directe ou indirecte, soit par leurs idées, par prêt de matériel, ou tout simplement par un bon mot ou un sourire ont contribué à l'accomplissement de ce travail, serait trop longue. Je tiens à les assurer que je les considère, d'une façon ou d'une autre, quoiqu'ils ne doivent pas être tenus responsables pour le contenu de ce mémoire, mes coauteurs.



TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

A. GENERALITES SUR LA MISE EN OEUVRE DES TRAPPES DE PAUL (RADIOFREQUENCE)

A.I. RAPPEL SUR LES PRINCIPES DES TRAPPES QUADRUPOLAIRES

- A.I.1. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE TRAPPE
- A.I.2. MOUVEMENT D'UN ION DANS UN POTENTIEL QUADRUPOLAIRE
- A.I.3. DESCRIPTION DU MOUVEMENT POUR DES VALEURS FAIBLES DE β . (LIMITE "ADIABATIQUE")
- A.I.4. PUIITS DE PSEUDO-POTENTIEL

A.II. APERCU DES DIFFERENTES METHODES DE CREATION D'IONS

- A.II.1. COLLISIONS AVEC DES ELECTRONS LIBRES
- A.II.2. COLLISIONS AVEC DES ATOMES DANS DES ETATS DE RYDBERG
- A.II.3. IONISATION DE SURFACE
- A.II.4. IONISATION CHIMIQUE
- A.II.5. DISSOCIATION ACTIVEE PAR COLLISIONS
- A.II.6. PHOTODISSOCIATION. PHOTOIONISATION. IONISATION RESONNANTE PAR LASER
- A.II.7. IMPACT LASER (PROCESSUS NON RESONNANTS) SUR UNE CIBLE CONDENSEE

A.III. REMPLISSAGE DE LA TRAPPE

- A.III.1. CREATION D'IONS DIRECTEMENT A L'INTERIEUR DE LA TRAPPE
- A.III.2. INJECTION D'IONS EN PROVENANCE DE SOURCES EXTERNES
 - a. Injection dans une trappe avec arrêt de la radiofréquence
 - b. Injection dans une trappe sans arrêt de la radiofréquence
 - c. Diminution de l'énergie cinétique des ions

A.IV. METHODES NON DESTRUCTIVES DE DETECTION

- A.IV.1. METHODES OPTIQUES
- A.IV.2. METHODES ELECTRIQUES

A.V. METHODES DESTRUCTIVES DE DETECTION

B. CONCEPTION ET REALISATION DE LA TRAPPE A IONS ET DE SES DISPOSITIFS ASSOCIES

B.I. CONSTRUCTION DE LA TRAPPE

- B.I.1. GEOMETRIE DE LA TRAPPE
 - a. Trappes à électrodes coniques
 - b. Etude par simulation de l'effet des électrodes auxiliaires
- B.I.2. REALISATION DE LA TRAPPE

B.II. ENVIRONNEMENT

- B.II.1. ENCEINTES. VIDE
- B.II.2. INTRODUCTION D'UN GAZ

B.III. CREATION D'IONS.

- B.III.1. CREATION D'IONS A PARTIR D'UN GAZ PAR IMPACT ELECTRONIQUE
 - a. Types de cathodes utilisés pour les canons à électrons
 - b. Canon à électrons avec référence flottante et modulée par la radiofréquence
 - c. Production sélective des ions CCl_x^+ à l'aide du canon à référence modulée.
- B.III.2. CREATION D'IONS D'OR PAR IMPACT LASER
 - a. Processus de création d'ions par impact laser sur une cible solide
 - b. Montage expérimental utilisé pour la production des ions et pour l'étude des effets produits par l'impact laser
 - c. Perturbations électriques de la trappe dues à l'excès de charge produit par le plasma
 - d. Confinement d'ions d'or et relations avec l'intensité du laser

B.IV. DETECTION DES IONS ET DES ELECTRONS

- B.IV.1. EJECTION RESONNANTE
- B.IV.2. EJECTION PAR BLOCAGE DE LA r.f. SUR UNE PHASE DONNEE
 - a. Ejection du nuage par blocage de la r.f. au maximum (minimum) de son élongation. Mesure du nombre total d'ions.
 - b. Dispersion du nuage libre après blocage de la r.f. en champ résiduel nul. Analyse des vitesses des ions par champ répulsif au niveau du détecteur (filtre de vitesses).
 - c. Blocage de la r.f. en champ résiduel répulsif. Analyse des vitesses par retard au niveau de la trappe
- B.IV.3. EXTRACTION DU NUAGE D'IONS PAR IMPULSION DE TENSION
- B.IV.4. DETECTION DES ELECTRONS PHOTODETACHES

B.V. PILOTAGE DES EXPERIENCES ET ACQUISITION DES SIGNAUX

- B.V.1. POLARISATION DE LA TRAPPE ET PILOTAGE DES EXPERIENCES
 - a. Connexion des sources de tension à la trappe
 - b. Pilotage des expériences sur la dynamique des ions dans la trappe
 - c. Pilotage des expériences de photodétachement
- B.V.2. ACQUISITION DES SIGNAUX ET TRAITEMENT DES DONNEES

C. DYNAMIQUE DES IONS DANS LA TRAPPE.

MESURE DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DES IONS

C.I. PROPRIETES DE LA TRAPPE

- C.I.1. EXPLORATION DU DOMAINE DE STABILITE
 - a. Représentation des diagrammes de stabilité
 - b. Enregistrement des diagrammes de stabilité
 - c. Diagramme de stabilité de l'ion négatif d'or.
 - d. Effet de la charge d'espace
 - e. Effet du confinement des ions de charge opposée
 - f. Effet de la polarisation des électrodes auxiliaires
- C.I.2. NOMBRE D'IONS CONFINES
- C.I.3. DUREE DE CONFINEMENT

C.II. ANALYSE DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DU NUAGE D'IONS

- C.II.1. DISTRIBUTION DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE
TEMPERATURE D'UN NUAGE D'IONS**
 - a. Thermalisation d'un gaz d'ions par autocollisions
 - b. Distribution de l'énergie cinétique moyenne des ions confinés dans une trappe
 - c. Propriétés statistiques d'un nuage d'ions à l'équilibre thermique
 - d. Températures de l'ensemble d'ions confinés
- C.II.2. ANALYSE EXPERIMENTALE DE LA DISTRIBUTION DE VITESSES
D'UN NUAGE D'IONS D'ARGON.**
- C.II.3. EFFET DES ASYMETRIES DU CHAMP ELECTRIQUE DE LA TRAPPE
SUR LE MOUVEMENT DU NUAGE D'IONS ET SUR LA MESURE DE
L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DES IONS**

D. SPECTROSCOPIE DE PHOTODETACHEMENT DES IONS NEGATIFS

D.I. PROPRIETES DES IONS NEGATIFS. PHOTODETACHEMENT

- D.I.1. NATURE DES IONS NEGATIFS**
- D.I.2. DETACHEMENT. SECTION EFFICACE DE DETACHEMENT**
- D.I.3. MESURE DU SEUIL DE DETACHEMENT (AFFINITE ELECTRONIQUE)**
- D.I.4. LA LOI DE SEUIL**
- D.I.5. VARIATION DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTODETACHEMENT
AU DESSUS DU SEUIL AVEC L'ENERGIE DES PHOTONS INCIDENTS**
- D.I.6. RESONANCES DE PHOTODETACHEMENT**

D.II. PRINCIPE DE LA MESURE DE LA SECTION EFFICACE ABSOLUE

- D.II.1. PHOTODETACHEMENT DES IONS NEGATIFS DANS UN FAISCEAU
LASER**
- D.II.2. SATURATION**
- D.II.3. CALCUL ET AJUSTEMENT DE LA COURBE DE SATURATION**
 - a. Géométrie du faisceau
 - b. Détermination de la section efficace par l'ajustement de la courbe de saturation calculée sur les données expérimentales

D.III. PHOTODETACHEMENT DE L'ION NEGATIF D'OR: DOMAINE D'ENERGIE ETUDIE

- D.III.1. STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'OR**
- D.III.2. EXPLORATION DU PHOTODETACHEMENT ENTRE LE SEUIL ET
LE PREMIER NIVEAU EXCITE DE L'ATOME D'OR**

D.IV. ENSEMBLE OPTIQUE ET LASERS

- D.IV.1. SYSTEMES LASER A LONGUEUR D'ONDE FIXE**
 - a. Laser Nd:YAG (fondamental, deuxième et troisième harmoniques)
 - b. Décalage Raman des harmoniques dans différents milieux gazeux
- D.IV.2. SYSTEMES LASER A LONGUEUR D'ONDE VARIABLE**
 - a. Laser à colorant (colorants à émission violet-bleue)
 - b. Laser à colorant et décalage par effet Raman
 - c. Laser à colorant et doublage ou mélange de fréquences
- D.IV.3. ANALYSE ET CARACTERISATION DU FAISCEAU LASER**
 - a. Mesure des dimensions de la tache laser à l'aide d'un diaphragme
 - b. Enregistrement du profil d'un faisceau laser à l'aide d'un dispositif CCD

**D.V. VARIATION DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTODETACHEMENT
DE L'ION NEGATIF D'OR EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE**

E. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

F. ANNEXES

**F.I. POLARISATION DE LA TRAPPE. SCHEMAS ELECTRONIQUES
GENERAUX. PILOTAGE DES EXPERIENCES. CHRONOGRAMMES**

G. BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Quatre décennies après leur invention, les trappes radiofréquence, appelées aussi pièges ou trappes de Paul, d'après leur promoteur, ont acquis une maturité telle qu'on commence à les considérer comme des outils scientifiques courants. Leur utilisation dans des domaines aussi divers et éloignés que l'analyse biologique ou l'horloge atomique (March et Hughes 1989), n'a pu se faire sans une certaine différenciation.

Pour les instruments d'analyse qui sont à présent des appareils commerciaux, la trappe est plus ou moins standardisée. En revanche, pour des expériences de physique impliquant le confinement de particules spécifiques et leur étude par des interactions particulières, aussi bien la trappe en elle-même, que les dispositifs qui l'entourent restent bien souvent à concevoir et à adapter à la nature du problème étudié.

Les ions négatifs atomiques occupent une place à part dans les études de spectroscopie. D'un côté, en dessous de la limite de détachement (l'arrachement de l'électron qui lui confère sa nature négative), ce type d'ion ne possède pas d'états d'excitation intermédiaire. D'un autre côté, dès que l'électron détaché s'éloigne, il n'existe plus d'interaction à longue portée entre cet électron et l'atome neutre qui en résulte. Ceci rend les ions négatifs intéressants aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental (Massey 1979).

Si les ions positifs, qu'on peut considérer comme le résultat d'un processus analogue - l'ionisation - ont été étudiés extensivement, les ions négatifs sont moins bien connus. Ce fait s'explique aussi bien par les difficultés techniques de production et la fragilité des ions négatifs que par l'absence, dans le passé, de ce moyen d'investigation à haute résolution que procurent les lasers accordables.

Les trappes semblent des dispositifs bien adaptés pour isoler ces entités fragiles que sont les ions négatifs en limitant leurs mouvements à un espace peu affecté par les collisions ou par d'autres perturbations de l'environnement. Ils pourront y subir ultérieurement des interactions spécifiques. Nous nous sommes intéressés à la situation dans laquelle l'énergie nécessaire au détachement est fournie au système sous forme de photons. Dans ce processus, appelé photodétachement, le laser est à la fois source d'énergie et outil d'investigation spectroscopique.

Ce mémoire comporte à la fois une étude méthodologique et une application.

L'étude méthodologique (chapitres B et C) présente les travaux que nous avons effectués pour la conception et la réalisation d'une trappe radiofréquence (r.f.) et des dispositifs nécessaires à la création, au confinement et à l'étude des ions négatifs.

L'application, chapitre D, concerne l'étude de la variation de la section efficace de photodétachement de l'ion négatif d'or sur un domaine d'énergies compris entre son seuil de photodétachement et le premier niveau excité de l'atome neutre.

Le chapitre A est consacré à la présentation de quelques éléments de base nécessaires à la compréhension du fonctionnement d'une trappe radiofréquence et des lois qui régissent le mouvement d'une particule chargée confinée dans la trappe. Dans ce même chapitre de généralités, nous avons jugé utile de passer en revue une série de techniques connexes qui concernent la création d'ions et leur introduction dans la trappe, ainsi que les méthodes de détection. Ces méthodes et techniques ont été évaluées d'un point de vue critique par rapport à leur application dans le cas des ions négatifs.

Dans le chapitre B, qui suit dans une certaine mesure la même logique de présentation (trappe, création d'ions, détection), nous avons exposé les études et les essais que nous avons menés et nous avons justifié les solutions retenues pour la réalisation du dispositif expérimental. Ces études et essais ont été effectués, chaque fois que cela a été possible, sur des ions positifs, beaucoup plus facile à produire et à manipuler que les ions négatifs.

La trappe dont la forme des électrodes suit des surfaces coniques, a été complétée par une paire d'électrodes auxiliaires ayant le rôle de diminuer les effets des champs parasites externes et en même temps d'assurer une répartition plus équilibrée du potentiel au centre de la trappe.

Deux méthodes de création d'ions ont été étudiées. La première met en oeuvre un canon à électrons qui bombarde une bouffée de gaz introduite au centre de la trappe à l'aide d'une microvanne piézoélectrique. Le problème de l'accélération des électrons à l'intérieur de la trappe a été partiellement résolu en modulant la référence à la masse du canon à électrons à la fréquence r.f.. Cependant, pour la création d'ions négatifs, le maximum de la section efficace d'attachement électronique est obtenu pour une énergie extrêmement faible des électrons. Il est difficile de freiner les électrons sur un

parcours suffisamment long à l'intérieur de la trappe et donc nous n'avons pu appliquer cette technique à la création d'ions négatifs. Mais elle garde son intérêt dans le cas des ions positifs. Grâce à sa capacité de sélectionner l'énergie des électrons qui frappent une cible au centre de la trappe, elle peut favoriser la production de certaines espèces.

La deuxième méthode de création, par impact laser sur une cible solide, a été utilisée pour la création d'ions positifs et négatifs d'or. Des mesures sur l'évolution de l'état de la charge globale dans la trappe et le moment de l'apparition des ions piégés semblent indiquer que les ions piégés ont une origine qui n'est pas nécessairement liée à l'apparition du plasma qui suit l'impact laser. Le mécanisme proposé dans la littérature suppose que les ions confinés sont ceux créés dans le plasma proprement dit. Il nous semble que les ions qui restent piégés dans la trappe soient produits par des processus ultérieurs à l'apparition du plasma, probablement thermiques.

En ce qui concerne la détection, les méthodes optiques étant inopérantes dans le cas des ions négatifs, à cause de l'absence de transitions entre niveaux discrets, nous avons eu recours à des méthodes électriques destructives.

Pour l'analyse de la distributions des vitesses du nuage d'ions nous avons étudié et mis au point deux méthodes de détection basées sur le blocage de la radiofréquence de confinement à une valeur précise de sa phase.

Pour la détection du nombre total d'ions dans la trappe, nécessaire dans les mesures de section efficace de photodétachement, nous avons utilisé une technique d'éjection par impulsion électrique.

La dernière partie de ce chapitre décrit les moyens mis en oeuvre pour la synchronisation et le pilotage de l'expérience.

Le troisième chapitre, C, est consacré à l'évaluation des propriétés de confinement de la trappe et des méthodes proposées pour l'analyse des énergies des ions confinés.

Le balayage des domaines de stabilité de l'ion d'or positif et de l'ion d'or négatif respectivement a mis en évidence une zone où les deux espèces coexistent dans la trappe. Nous avons constaté que la cohabitation des deux ions de charge opposée a pour effet une stabilisation temporelle de la durée de confinement des ions négatifs, en réduisant la charge d'espace.

L'analyse de la distribution des vitesses est faite, généralement, par le blocage de la phase r.f. de façon à ce que le nuage se disperse

librement et que les ions évoluent dans un champ nul. Une partie des ions traversent une des électrodes, réalisée dans une grille et se déplacent vers le détecteur avec leurs vitesses instantanées. Après avoir traversé une zone de vol libre, une partie de ces ions arrivent sur le détecteur. Les vitesses axiales des ions sont analysées soit en temps de vol, soit à l'aide d'un champ répulsif qui joue le rôle d'un filtre de vitesses devant le détecteur.

Les deux méthodes font usage de l'ajustement des courbes calculées sur les valeurs expérimentales.

Pour comparer ces deux méthodes d'analyse de l'énergie cinétique utilisées, nous avons étudié des nuages d'ions confinés dans les mêmes conditions; il s'agissait d'abord d'ions positifs d'argon, puis d'ions positifs et négatifs d'or.

Les deux méthodes fournissent des résultats comparables pour l'évaluation de l'énergie des ions.

Les études de spectroscopie de photodétachement de l'ion négatif d'or sont exposées au dernier chapitre, D.

Une première partie présente quelques généralités sur les ions négatifs et illustre l'intérêt de l'étude expérimentale de la section efficace de photodétachement en fonction de la longueur d'onde de la radiation excitatrice.

Nous avons entrepris des mesures préliminaires sur la variation de la section efficace relative de photodétachement de l'ion Au^- avec la fréquence de l'onde lumineuse. Il est apparu qu'il est difficile d'explorer un domaine spectral important avec un seul type de laser et que, par conséquent, les mesures relatives ne peuvent décrire les phénomènes que sur une plage assez étroite.

Pour résoudre ce type de problèmes, nous avons décidé d'entreprendre des mesures de la section efficace absolue sur une large plage au dessus du seuil de photodétachement de l'ion Au^- .

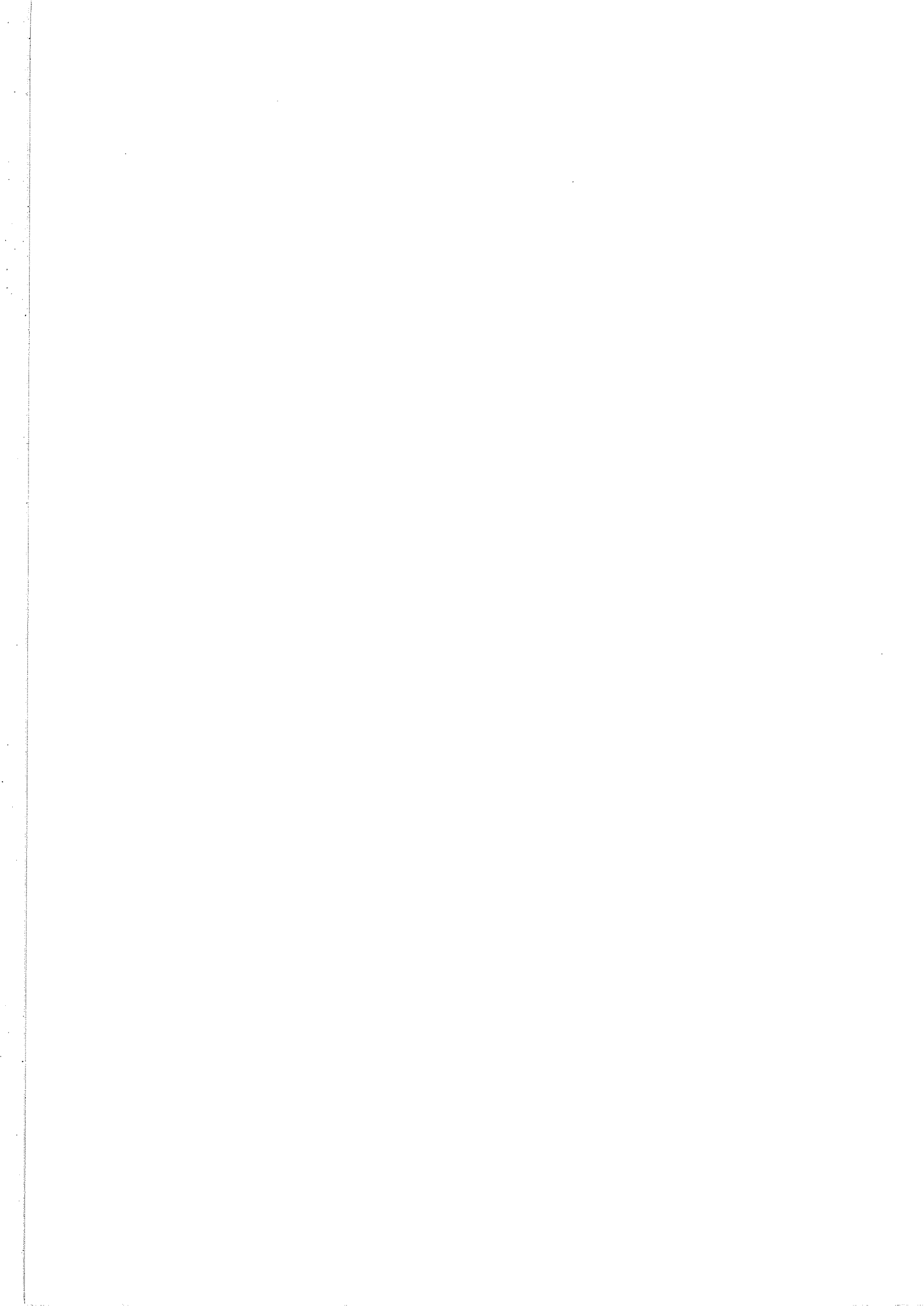
Le principe de nos mesures absolues est basé sur l'étude de la variation du taux de photodétachement en fonction l'intensité lumineuse jusqu'à des valeurs supérieures à l'intensité de saturation. On construit ainsi des courbes dont la forme dépend d'une série de paramètres fixes ou mesurables et de la valeur de la section efficace. La valeur de la section efficace est obtenue par l'ajustement d'une courbe calculée aux valeurs expérimentales.

Pour réaliser cette expérience sur une large plage de longueurs

d'onde, différents montages optiques et systèmes laser ont été mis en oeuvre. Les rayonnements générés doivent être suffisamment intenses pour produire la saturation du phénomène de photodétachement. La qualité des faisceaux laser, obtenus par décalage Raman du deuxième et du troisième harmonique du Nd:YAG dans une cuve à hydrogène, ou à l'aide de lasers à colorant pompés par le troisième harmonique du YAG, est analysée et discutée.

Les résultats des mesures de la variation de section efficace relative, ainsi que ceux obtenus pour la section efficace absolue sur un domaine de longueur d'onde allant du seuil de photodétachement de l'ion négatif d'or jusqu'au delà du premier niveau d'excitation de l'atome d'or neutre, c'est à dire entre 309 et 532 nm (18800 et 32400 cm^{-1}), sont présentés et discutés dans le dernier paragraphe.

Les dernières chapitres E, F et G contiennent respectivement les conclusions, les annexes et la bibliographie.



A. GENERALITES SUR LA MISE EN OEUVRE DES TRAPPES DE PAUL

Le chapitre A est consacré à une présentation succincte des principes de fonctionnement des trappes ioniques (A.I.), des méthodes de création d'ions (A.II.), du remplissage des trappes avec des ions créés par diverses techniques (A.III.) et de méthodes de détection des ions confinés par des moyens non destructifs (A.IV.) ou par des moyens destructifs (A.V.).

Nos contributions à la création d'ions directement à l'intérieur de la trappe, ainsi qu'à leur détection par éjection de la trappe, seront présentées respectivement, au chapitres B.III. et B.IV.

A.I. RAPPEL SUR LES PRINCIPES DES TRAPPES QUADRUPOLAIRES

Dans ce chapitre nous passons en revue quelques éléments de base nécessaires à la compréhension du fonctionnement des trappes:

- forme de la trappe et les principes de base de son fonctionnement;
- équations du mouvement d'un ion dans un potentiel quadrupolaire alternatif (équation de Mathieu, régions de stabilité);
- modèle du puits de pseudopotentiel et relations courantes obtenues avec l'approximation adiabatique.

L'outil idéal pour le spectroscopiste serait un dispositif capable d'arrêter totalement la particule à l'étude et de l'isoler, par rapport à toute perturbation de l'environnement, pour une durée indéterminée.

Si cet outil idéal est irréalisable, les trappes ioniques permettent d'isoler des particules chargées en limitant leurs mouvements à une région réduite de l'espace et pour des durées allant de la seconde à plusieurs mois.

La solution la plus simple pour piéger les particules chargées serait de créer un puits de potentiel tridimensionnel par l'application d'un potentiel électrique Φ entre des électrodes.

L'équation de Poisson s'écrit:

$$(A.I-1) \quad \nabla^2 \Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}$$

De l'équation (A.I.-1) appliquée à un espace dépourvu de toute charge électrique ρ , dans le vide, résulte:

$$(A.I-2) \quad \nabla^2 \Phi = 0$$

La conséquence est que le potentiel d'un champ électrostatique Φ ne peut pas avoir d'extremums.

A.I.1 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE TRAPPE

Par un arrangement convenable des électrodes - un anneau et deux couvercles - on peut obtenir un potentiel quadrupolaire qui présente un "col" au centre de la trappe ainsi constituée. Une représentation simplifiée, dans un espace r, z, Φ , est donnée dans la figure A.I.1-1a. Il reste à trouver une solution pour que les particules restent au voisinage de ce col.

Les trappes dites de **Penning** utilisent un champ magnétique axial qui oblige les particules divergentes à revenir, au niveau du col, par un mouvement de magnétron.

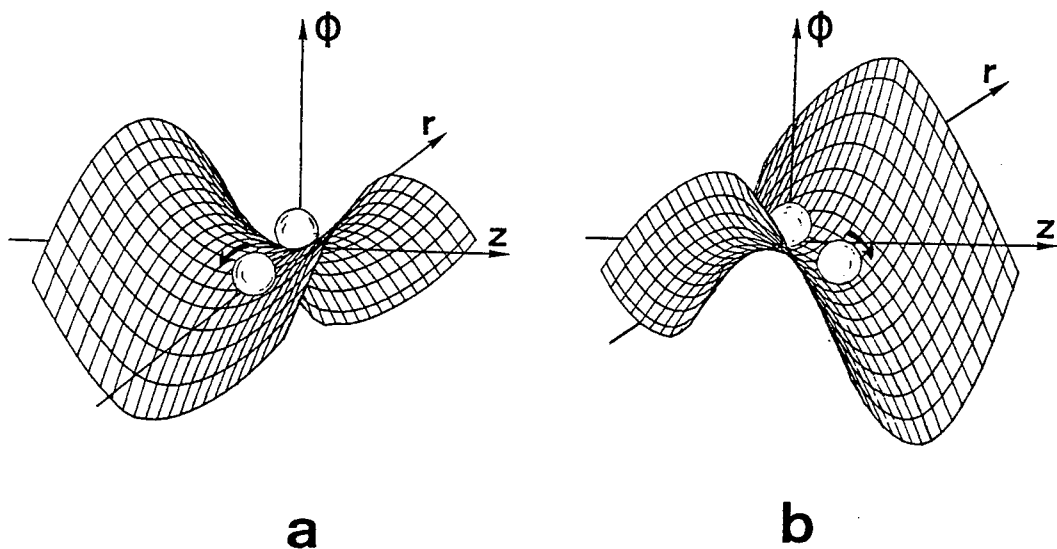


FIGURE A.I.1-1

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE TRAPPE. ANALOGIE MECANIQUE.

Dans les trappes dites de **Paul**, le potentiel appliqué sur les électrodes oscille d'une manière périodique, le changement rapide du col (Fig.A.I.1-1b) ayant comme résultat de générer un "pseudo-puits".

Il est utile de compléter cette analogie, intuitive, par la description du *modèle du puits de pseudopotentiel* (Dehmelt 1967).

Considérons une particule chargée dans un champ oscillant rapide. La particule se trouve dans un mouvement de vibration (*micro-mouvement*). La force instantanée agissant sur la particule est en opposition de phase avec son

mouvement. Pendant une demi-période, la force dans une direction de l'espace sera dirigée vers l'intérieur de la trappe; pendant l'autre demi-période la force sera dirigée en sens opposé. Si le champ est homogène, comme par exemple entre les plaques d'un condensateur, la valeur moyenne de la force sur l'intervalle d'une oscillation, est nulle. Par contre, dans le champ inhomogène dérivant d'un potentiel quadrupolaire, la valeur moyenne de la force instantanée n'est plus nulle. La résultante, appelée *force séculaire*, est dirigée vers le centre de la trappe, où le champ est plus faible. (Des relations simples seront déduites, sur la base de ce modèle, appelé *puits de pseudo-potentiel*, au chapitre A.I.4)

Ces trappes, appelées aussi QUISTOR (pour QUadrupole Ions STORage) ou **pièges radiofréquence (r.f.)**, seront utilisées tout au long de cette étude.

Les électrodes peuvent avoir des surfaces de révolution aussi différentes que des hyperboloïdes, des paraboloides, des ellipsoïdes, des cônes, ou même des cylindres (Benilan et Audoin 1973, March et Hugues 1989, Blatt *et al.* 1992). De même, à condition qu'il reste périodique, il n'est pas nécessaire que le potentiel appliqué soit sinusoïdal (Sadat Kiai *et al.* 1991).

Toutefois, la création d'un champ quadrupolaire idéal de la forme:

$$(A.I.1-1) \quad \Phi = \Phi_0 + A(r^2 - 2z^2)$$

est réalisée à l'aide d'électrodes qui épousent la forme du potentiel (Fig. A.I.1-2a).

En pratique, à cause de la troncation des électrodes ce potentiel s'éloigne de sa forme idéale (voir Chap. B.I.1).

Les électrodes qui épousent les surfaces équipotentielles d'équation: $r^2 - 2z^2 = \text{constante}$, sont des hyperboloïdes de révolution d'axe Oz. Une des électrodes, appelée **anneau**, **bague** ou **couronne**, est un hyperboloïde à une nappe. Les deux autres électrodes distantes de z_0 par rapport au plan médian et provenant d'un hyperbloïde à deux nappes, sont nommées **calottes**, **coupelles** ou **chapeaux** (Fig. A.I.1-2b).

Les cônes asymptotes aux surfaces des électrodes ont pour équation: $r = \pm \sqrt{2}z$. L'angle des génératrices de ces cônes avec le plan xOy est égal à $35^\circ 16'$.

Si les sommets des deux chapeaux, qu'on suppose symétriques par rapport au plan $z = 0$, sont distants de $2z_0$, l'équation de ces électrodes s'écrit:

$$(A.I.1-2) \quad \frac{r^2}{2z_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} = -1 \quad (\text{chapeaux})$$

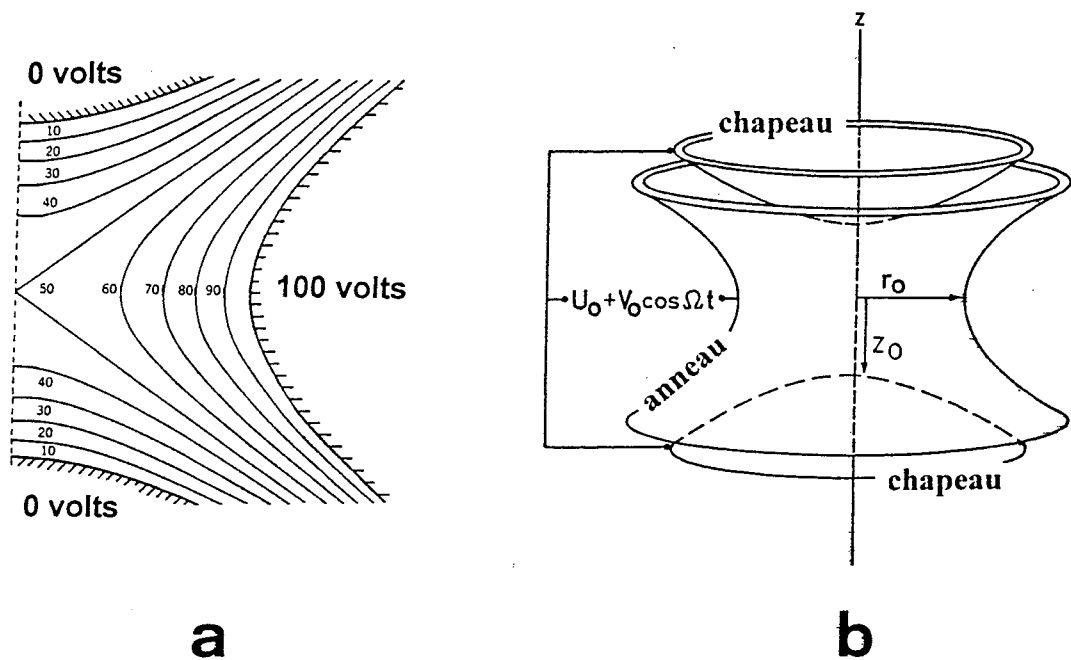


FIGURE A.I.1-2
 DISTRIBUTION DU POTENTIEL DANS UNE TRAPPE QUADRUPOLAIRE (a)
 SCHEMA DE PRINCIPE D'UNE TRAPPE RADIOFREQUENCE (b)

En désignant par r_0 , le rayon de la bague dans le plan $z = 0$, on obtient de même, l'équation de cette électrode:

$$(A.I.1-3) \quad \frac{r^2}{r_0^2} - \frac{2z^2}{r_0^2} = 1 \quad (\text{bague})$$

Très souvent on impose une restriction aux paramètres r_0 et z_0 :

$$(A.I.1-4) \quad r_0^2 = 2z_0^2$$

Les équations des électrodes peuvent alors être écrites sous la forme:

$$(A.I.1-5) \quad \frac{r^2}{r_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} = 1 \quad (\text{bague}) \quad \text{et} \quad \frac{r^2}{r_0^2} - \frac{z^2}{z_0^2} = -1 \quad (\text{chapeaux})$$

Cette restriction simplifie les relations et les calculs, mais cela limite le choix de la géométrie de la trappe et donc de ses propriétés (Knight 1983).

A.I.2. MOUVEMENT D'UN ION DANS UN POTENTIEL QUADRUPOLAIRE

Considérons le point d'intersection des asymptotes, appelé centre de la trappe, comme l'origine d'un système de coordonnées cartésiennes. On note r_0 le rayon de la bague et z_0 la distance entre le centre de la trappe et les chapeaux (la distance z_0 est appelée aussi hauteur de la trappe). On peut déduire rapidement quelques équations de base qui s'appliquent à un ion de charge e et de masse m confiné dans une trappe de ce type. Dans le champ électrique $\mathbf{E} = -\mathbf{grad}\Phi$, la *force de confinement* sur une direction donnée est une fonction de la position du type $f(\mathbf{r})$.

$$(A.I.2-1) \quad m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = -e \nabla \Phi$$

Le potentiel idéal dans la trappe sera de la forme:

$$(A.I.2-2) \quad \Phi_{(x,y,z)} = \Phi_0 + A[x^2 + y^2 - 2z^2 + B]$$

où Φ_0 et B sont des constantes.

Dans les trappes de Paul le coefficient A varie dans le temps suivant une fonction $g(t)$.

$$(A.I.2-3) \quad A = g(t) = \frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{r_0^2 + 2z_0^2}$$

où U_0 et V_0 sont les composantes continue et alternative de la radiofréquence de pilotage avec la pulsation $\Omega = 2\pi f$.

Le mouvement de l'ion est donc régi par les équations cartésiennes:

$$(A.I.2-4) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -2 \frac{e}{m} x \cdot g(t) \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = -2 \frac{e}{m} y \cdot g(t) \quad \text{et} \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = 4 \frac{e}{m} z \cdot g(t)$$

En explicitant $g(t)$ on obtient:

$$(A.I.2-5) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{2e(U_0 + V_0 \cos \Omega t)}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} x = 0 \\ \frac{d^2 y}{dt^2} + \frac{2e(U_0 + V_0 \cos \Omega t)}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} y = 0 \\ \frac{d^2 z}{dt^2} - \frac{4e(U_0 + V_0 \cos \Omega t)}{m(r_0^2 + 2z_0^2)} z = 0 \end{array} \right.$$

En effectuant les changements de variable, $x = x_1$, $y = x_2$, $z = x_3$ et $\xi = \frac{1}{2}\Omega t$ et en posant:

$$(A.I.2-6) \quad a_3 = a_z = -\frac{16eU_0}{m\Omega^2(r_0^2 + 2z_0^2)} \quad \text{et} \quad a_1 = a_2 = -\frac{a_z}{2} \quad \text{et}$$

$$(A.I.2-7) \quad q_3 = q_z = \frac{8eV_0}{m\Omega^2(r_0^2 + 2z_0^2)} \quad \text{et} \quad q_1 = q_2 = -\frac{q_z}{2}$$

le système s'écrit sous la forme générale:

$$(A.I.2-8) \quad \frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad \text{où} \quad u = x_1, x_2, x_3$$

Ce type d'équation a été utilisé par Mathieu en 1868 pour décrire les vibrations d'une membrane elliptique.

Une équation de Mathieu possède deux classes de solutions:

- des solutions stables où les valeurs prises par u restent finies quand $\xi \rightarrow \infty$
- des solutions instables où les valeurs prises par u ne sont pas bornées.

Les solutions stables sont de la forme:

$$(A.I.2-9) \quad u(\xi) = B \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta_u)\xi + B' \sum_{n=-\infty}^{+\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta_u)\xi$$

où B et B' sont des constantes d'intégration qui dépendent des conditions initiales. Les coefficients C_{2n} , qui dépendent aussi des conditions initiales, et β sont des fonctions de a_u et q_u .

Les valeurs a et q pour lesquelles l'équation de Mathieu admet des solutions périodiques, de période 2π , se trouvent à l'intérieur de courbes (frontières) séparant le plan a, q en régions de stabilité et en régions d'instabilité. (Fig. A.I.2-1).

La trappe ayant une symétrie de révolution, il est convenable d'utiliser les coordonnées cylindriques avec: $x^2 + y^2 = r^2$.

En posant $a_r = a_x = a_y$ et $q_r = q_x = q_y$, on a:

(A.I.2-10)
$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$
 et

(A.I.2-11)
$$q_z = -2q_r = \frac{8eV_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}$$

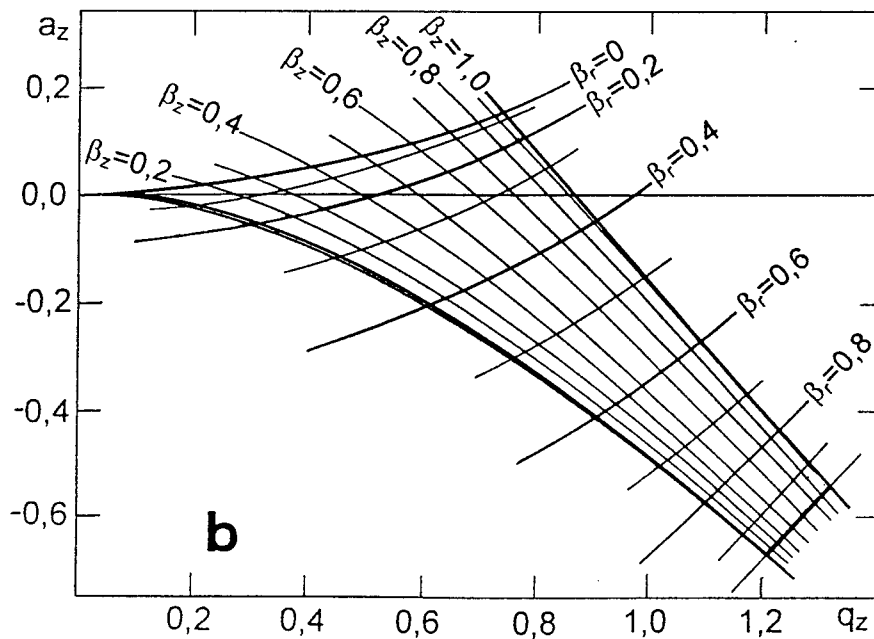
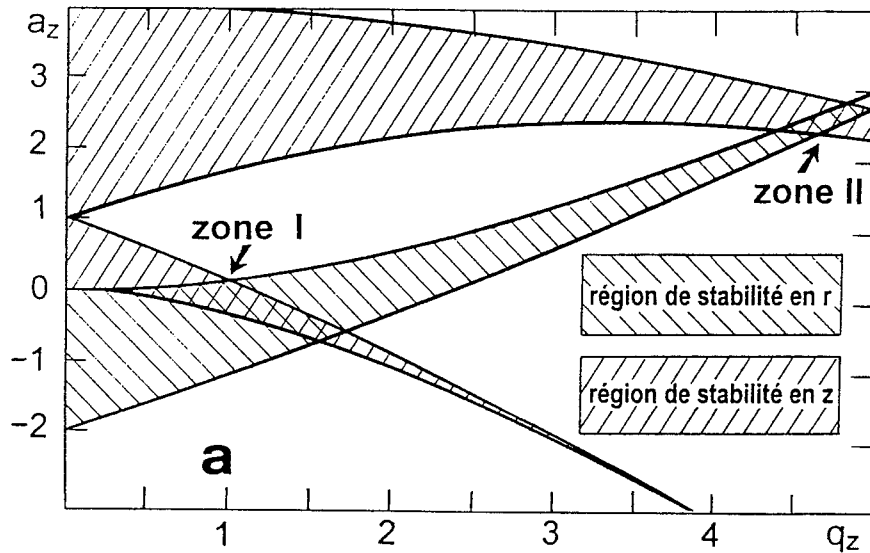


FIGURE A.I.2-1

RECOURVEMENT DES REGIONS DE MOUVEMENT STABLE DE L'EQUATION DE MATHIEU (a) AGRANDISSEMENT DE LA PREMIERE ZONE DE STABILITE (b)

Pour que le mouvement se trouve confiné aux limites de la trappe, il est nécessaire que les solutions (trajectoires) soient stables à la fois en z et en r . L'intersection (recouvrement) des *régions de mouvement stable en r* avec des *régions de mouvement stable en z* déterminent des zones où les trajectoires restent à l'intérieur de la trappe. La figure A.I.2-1a montre les zones (*domaines*) de stabilité les plus importantes. Jusqu'à présent, la seconde zone de stabilité ne présente qu'un intérêt théorique (Jiebing et Zhu 1993). Toutes les expériences de piégeage ont été conduites dans la première zone de stabilité (diagramme agrandi Fig. A.I.2-1b).

La zone de stabilité est délimitée par les frontières : $\beta_z = 0$, $\beta_z = 1$, $\beta_r = 0$ et $\beta_r = 1$, les lignes iso- β étant les lieux des coordonnées a_u , q_u pour lesquelles la fréquence du mouvement lent (séculaire) est la même (voir plus bas).

Les pulsations du mouvement pour des trajectoires stables sont données par:

$$(A.I.2-12) \quad \omega_n = (n \pm \beta/2)\Omega = \Omega/2(2n \pm \beta), \text{ avec } n \text{ entier } \geq 0.$$

A.I.3. DESCRIPTION POUR DES VALEURS FAIBLES DE β .

LIMITE "ADIABATIQUE"

En représentation complexe, les solutions stables peuvent être mises sous la forme: $u(\xi) = e^{i\beta\xi}.u(\xi)$ où $u(\xi)$, fonction périodique, peut être développée en série de Fourier:

$$(A.I.3-1) \quad u(\xi) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_n e^{2in\xi}$$

On peut, dans les conditions habituelles de fonctionnement des pièges, négliger les termes d'ordre supérieur à 1 et écrire:

$$(A.I.3-2) \quad u(\xi) \approx K_0 e^{i\beta\xi} + K_1 e^{i(2+\beta)\xi} + K_{-1} e^{i(-2+\beta)\xi} \quad \text{et avec } \xi = \frac{1}{2}\Omega t$$

$$(A.I.3-3) \quad u(t) \approx e^{i\beta\frac{\Omega}{2}t} (K_0 + K_1 e^{i\Omega t} + K_{-1} e^{-i\Omega t})$$

Pour de petites valeurs de β (inférieures à 0,3 environ) on peut décrire le mouvement comme la superposition d'un mouvement séculaire à la pulsation $\omega = \beta\Omega/2$ et d'un mouvement d'oscillation rapide à la pulsation Ω de la r.f. Dans cette approximation, appelée *la limite adiabatique*, l'énergie de la particule varie peu pendant un temps égale à la période r.f., $2\pi/\Omega$.

L'amplitude de la vibration des particules autour de leurs positions moyennes, à la pulsation Ω , est beaucoup plus petite que celle du mouvement séculaire.

L'équation du potentiel dans une trappe quadrupolaire A.I.2-2, écrite en coordonnées cylindriques,

$$(A.I.3-4) \quad \Phi_{(r,z)} = \Phi_0 + \frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{r_0^2 + 2z_0^2} (r^2 - 2z^2),$$

montre que le champ électrique est proportionnel à la distance au centre de la trappe. Le champ étant inhomogène, la force qui attire les particules vers le centre de la trappe pendant une demi-période, n'est pas "équilibrée" par la force qui le repousse pendant l'autre demi-période. Sous certaines conditions, la force sera en moyenne dirigée vers l'intérieur de la trappe.

En l'absence de la composante continue, U_0 , la force appliquée sur une particule de charge e est:

$$(A.I.3-5) \quad F_z = 4ez \frac{V_0 \cos \Omega t}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad F_x = -2ex \frac{V_0 \cos \Omega t}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad F_y = -2ey \frac{V_0 \cos \Omega t}{r_0^2 + 2z_0^2}$$

Posons, Cf. A.I.3-3 pour la coordonnée z ,

$$(A.I.3-6) \quad z(t) = \bar{z}(t) - \delta \cos \Omega t,$$

où $\bar{z}(t)$ est la position moyenne de la particule et $-\delta \cos \Omega t$ son micromouvement à la fréquence Ω .

En considérant que sur une période $2\pi/\Omega$, $\bar{z}(t)$ reste approximativement constant, l'équation de la dynamique pour la coordonnée z s'écrit:

$$(A.I.3-7) \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = \Omega^2 \delta \cos \Omega t$$

D'où, en utilisant (A.I.3-5) on déduit:

$$(A.I.3-8) \quad \delta = \frac{4eV_0 \bar{z}}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)} = \frac{q_z}{2} \cdot \bar{z}$$

En substituant cette valeur dans A.I.3-6 et ensuite pour z dans A.I.3-4, on peut obtenir, par intégration sur une période Ω , la valeur de la force moyenne, $\langle F_z \rangle$, :

$$(A.I.3-9) \quad \langle F_z \rangle = \frac{\Omega}{2\pi} \int_{t=-\pi/\Omega}^{t=+\pi/\Omega} 4eV_0(\bar{z} - \delta \cos\Omega t) \frac{\cos\Omega t}{r_0^2 + 2z_0^2} dt = - \frac{8e^2 V_0^2}{\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} \frac{\dot{z}}{m}$$

Si on compare cette valeur avec l'équation de la force pour un oscillateur harmonique:

$$(A.I.3-10) \quad \langle F_z \rangle = -m\omega_z^2 z = - \frac{8e^2 V_0^2}{\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} \frac{\dot{z}}{m}$$

on constate que la particule oscille dans un puits de potentiel avec une fréquence ω_z :

$$(A.I.3-11) \quad \omega_z = \frac{2\sqrt{2} |eV_0|}{m\Omega (r_0^2 + 2z_0^2)}$$

Et de même, pour le mouvement dans le plan perpendiculaire à Oz, on obtient:

$$(A.I.3-12) \quad \omega_r = \omega_x = \omega_y = \frac{\sqrt{2} |eV_0|}{m\Omega (r_0^2 + 2z_0^2)}$$

On retrouve donc les résultats du début du paragraphe: le mouvement d'un ion dans la trappe peut être décrit comme la superposition du *mouvement séculaire* (oscillation harmonique à la pulsation ω_z dans le pseudopotentiel, voir plus bas) et son *micromouvement* (vibration rapide à la fréquence de pilotage $\Omega/2\pi$ de la trappe).

Par identification, on obtient entre β_r , β_z d'une part et ω_r , ω_z de l'autre, les relations suivantes:

$$(A.I.3-13) \quad 2\omega_z = \beta_z \Omega \quad \text{et} \quad 2\omega_r = \beta_r \Omega.$$

Pour des valeurs de $\beta_u \ll 1$ on trouve:

$$(A.I.3-14) \quad \beta_u \approx [a_u + (q_u^2/2)]^{1/2}$$

Les trajectoires des ions ressemblent à des courbes de Lissajous, générées avec les deux composantes de fréquence du mouvement séculaire, $\omega_r/2\pi$ et $\omega_z/2\pi$, sur lesquelles est superposé le micromouvement à la fréquence $\Omega/2\pi$. (voir Fig. B.I.1-4e,f.) N.B. remarquer les très fines oscillations dues au micromouvement)

A.I.4. PUIITS DE PSEUDO-POTENTIEL.

On peut considérer que la force de confinement moyenne $\langle F \rangle$ est associée au pseudo-potentiel $D(x,y,z)$ tel que:

$$(A.I.4-1) \quad \begin{aligned} m \frac{d^2 \bar{x}}{dt^2} &= \langle F_x \rangle = - e \frac{\delta D}{\delta x} \\ m \frac{d^2 \bar{y}}{dt^2} &= \langle F_y \rangle = - e \frac{\delta D}{\delta y} \\ m \frac{d^2 \bar{z}}{dt^2} &= \langle F_z \rangle = - e \frac{\delta D}{\delta z} \end{aligned}$$

En reportant A.I.3-10 et la formule analogue pour les coordonnées x et y dans les formules précédentes, on obtient:

$$(A.I.4-2) \quad \begin{aligned} \frac{\delta D}{\delta \bar{x}} &= \frac{2eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} \cdot \bar{x} \\ \frac{\delta D}{\delta \bar{y}} &= \frac{2eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} \cdot \bar{y} \\ \frac{\delta D}{\delta \bar{z}} &= \frac{8eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} \cdot \bar{z} \end{aligned}$$

Par intégration le long de l'axe Oz, on obtient:

$$(A.I.4-3) \quad \mathcal{D}_z = D(0,0,z_0) - D(0,0,0) = \frac{4eV_0^2}{m\Omega^2} \frac{z_0^2}{(r_0^2 + 2z_0^2)^2}$$

De même:

$$(A.I.4-4) \quad \mathcal{D}_x = \mathcal{D}_y = \mathcal{D}_r = D(0,0,r_0) - D(0,0,0) = \frac{eV_0^2}{m\Omega^2} \frac{r_0^2}{(r_0^2 + 2z_0^2)^2}$$

Les quantités \mathcal{D}_r et \mathcal{D}_z sont respectivement, les profondeurs du puits de potentiel suivant la direction radiale et la direction axiale.

Ce puits de pseudo-potentiel **n'est pas** sphérique. En effet:

$$(A.I.4-5) \quad \frac{\delta^2 D(0,0,0)}{\delta z^2} = \frac{8eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2}$$

$$\frac{\delta^2 D(0,0,0)}{\delta x^2} = \frac{\delta^2 D(0,0,0)}{\delta y^2} = \frac{2eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2}$$

Il est possible de rendre le puits de potentiel sphérique en appliquant une différence de potentiel statique entre les chapeaux et l'anneau. Le pseudo-potentiel total est alors la somme du pseudo-potentiel précédent et du potentiel statique appliqué:

$$(A.I.4-6) \quad D'(x,y,z) = D(x,y,z) + \frac{U_0}{r_0^2 + 2z_0^2} (x^2 + y^2 - 2z^2)$$

On a alors:

$$(A.I.4-7) \quad \frac{\delta^2 D'(0,0,0)}{\delta z^2} = \frac{8eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} - \frac{4U_0}{r_0^2 + 2z_0^2}$$

$$\frac{\delta^2 D'(0,0,0)}{\delta x^2} = \frac{\delta^2 D'(0,0,0)}{\delta y^2} = \frac{2eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)^2} + \frac{2U_0}{r_0^2 + 2z_0^2}$$

Pour que le potentiel soit sphérique, il faut que:

$$(A.I.4-8) \quad U_0 = \frac{eV_0^2}{m\Omega^2 (r_0^2 + 2z_0^2)}$$

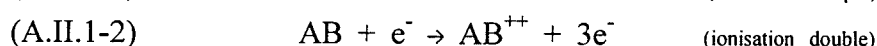
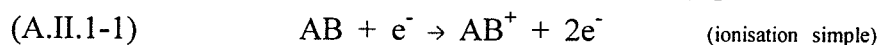
A.II. APERCU DES DIFFERENTES METHODES DE CREATION D'IONS.

La plupart des techniques de création d'ions dans les trappes r.f. dérivent des sources employées en spectrométrie de masse. Cependant, des différences remarquables peuvent exister au niveau de certains mécanismes ioniques qui impliquent des durées d'interaction plus longues, possibilité offerte par les trappes. De même, des mécanismes de transfert d'énergie spécifiques aux trappes permettent la création de nouveaux ions par l'ouverture de voies de réaction autrement inaccessibles.

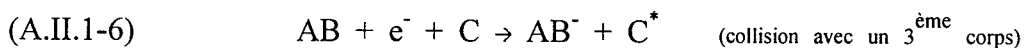
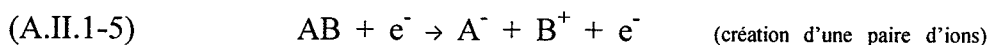
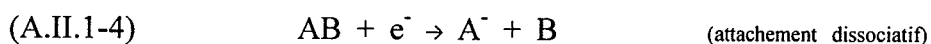
A.II.1 COLLISIONS AVEC DES ELECTRONS LIBRES

Ce type de source, appelée aussi par **bombardement électronique** ou **impact électronique**, reste le moyen le plus habituel pour la production d'ions pour la spectrométrie de masse. Le dispositif le plus fréquent, utilisé aussi pour la création d'ions dans les trappes, est le canon à électrons (voir B.III.1)

Pour la création d'ions positifs par impact électronique, les principaux mécanismes utiles sont les collisions ionisantes entre des électrons et un édifice atomique ou moléculaire (équations A.II.1-1 et -2).



Dans le cas de la création des ions négatifs par collision entre un électron et une molécule neutre, plusieurs mécanismes seront à prendre en considération:



Les deux mécanismes par attachement (A.II.1-3 et A.II.1-4), n'offrent pas de moyen pour évacuer l'excès d'énergie cinétique apportée par un électron incident trop énergétique. Or, l'énergie d'attachement d'un électron sur un atome ou sur une molécule est très faible. Par conséquent, ce n'est qu'à de très faibles énergies de l'électron incident que des ions négatifs (atomiques ou moléculaires) seront créés par ces mécanismes.

Des ions négatifs de S^- , S_2^- , S_3^- , HS^- , Se^- , HSe^- et Cl^- ont été créés par attachement d'électrons peu énergétiques et piégés à l'intérieur d'une

trappe de **Penning** (Blumberg *et al.* 1978; Trainham *et al.* 1987; Larson *et al.* 1988). Contrairement aux trappes **radiofréquence**, comme celle utilisée dans notre cas, la trappe de **Penning** est une trappe en effet polarisée avec une tension continue de quelques volts. Par conséquent, le potentiel à l'intérieur de la trappe est faible et constant, ce qui permet l'utilisation d'un faisceau d'électrons dont l'énergie peut rester limitée à quelques eV.

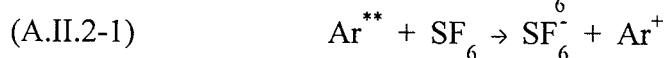
La production d'ions par *formation d'une paire d'ions* (mécanisme A.II.1-5), nommé également *dissociation polaire*, est le résultat de l'interaction d'une molécule avec un électron libre qui possède suffisamment d'énergie cinétique pour exciter la molécule dans un état instable, avec dissociation consécutive en une paire d'ions de signes opposés. Le processus est déclenché à partir d'un seuil d'énergie (généralement ≥ 10 eV) et persiste jusqu'à des énergies de l'ordre de 100-200 eV.

Le moyen le plus efficace pour la production d'ions négatifs avec des électrons libres reste celui des *collisions ternaires* (mécanisme A.II.1-7). Cependant, dans ce cas, il devient nécessaire d'introduire un gaz tampon et d'augmenter sa pression à plus de 10^{-5} torr. C'est le cas de l'analyse par spectrométrie de masse avec trappe à ions où l'on n'exige pas de longues durées de vie des ions confinés.

A.II.2. COLLISIONS AVEC DES ATOMES DANS DES ETATS DE RYDBERG. (TRANSFERT DE CHARGE)

Les trappes r.f. ne permettant pas l'introduction d'électrons libres de faible énergie, on peut avoir recours, pour la création d'ions négatifs *in situ*, à des électrons faiblement liés à des atomes dans des états de Rydberg.

Des ions négatifs de SF_6^- ont été produits à l'intérieur d'une trappe r.f. par croisement d'un jet de molécules de SF_6 avec un jet d'atomes d'argon. (Brincourt *et al.* 1982). Les atomes d' Ar^{**} , excités préalablement sur des niveaux de Rydberg par impact électronique, vont subir un transfert de charge par collisions avec les molécules de SF_6 :



La valeur moyenne du nombre quantique principal n des niveaux de Rydberg impliqués détermine l'énergie de l'électron transféré (Brincourt *et al.* 1989).

Des ions de Cl^- , Br^- , I^- , CS_2^- , $CH_3NO_2^-$ et CH_3CN^- ont été créés par transfert de charge avec des atomes excités de He^{**} , Ar^{**} , Kr^{**} , Xe^{**} .

(Stockdale *et al.* 1973; Klots 1977; Foltz *et al.* 1977; Zollars *et al.* 1984) Des ions négatifs organiques ont été produits par la fragmentation de dérivés nitrés aromatiques à l'aide d'une source de ce type. (Nagata *et al.* 1993).

A.II.3. IONISATION DE SURFACE (SI)

Le principe de fonctionnement est basé sur le fait que, lors de l'évaporation des atomes (molécules) déposés sur (ou venant en contact avec) une surface chaude, il existe une probabilité que des ions en soient évaporés en même temps que des atomes. Le rapport entre le nombre d'ions formés et le nombre d'atomes neutres évaporés est gouverné par la loi de Langmuir-Saha:

$$(A.II.3-1) \quad \frac{n^+}{n^0} = \exp \frac{e(W-I)}{kT} \quad \text{et} \quad \frac{n^-}{n^0} = \exp \frac{e(A-W)}{kT}$$

où k est la constante de Boltzmann, e la charge élémentaire, W le potentiel d'extraction d'un électron, I le potentiel d'ionisation (pour les ions positifs) et A l'affinité électronique (pour les ions négatifs). Des ions de Ba^+ ont été produits par chauffage d'échantillons déposés sur un filament en platine (Blatt *et al.* 1979; Coutandin et Werth 1982). Un filament de Rh recouvert de LaB_6 a été utilisé pour la production d'ions négatifs d'iode (Kishi et Kawano 1988).

A.II.4. IONISATION CHIMIQUE

Dans ce type de création, le *réactif* - un ion (ou un mélange d'ions), produit en général par bombardement électronique, - a le rôle de céder ou d'accepter un proton dans une réaction avec la molécule cible. Un *réactif* couramment utilisé pour la préparation d'ions positifs, dont les représentants les plus importants sont CH_5^+ et $C_2H_5^+$, est préparé à base de méthane.

Ces ions agissent sur les molécules cibles M ou MOH en les ionisant par différents mécanismes (Mather *et al.* 1978; Mather et Todd 1980). Différents ions réactifs ont été préparés, aussi bien pour la création d'ions positifs, que pour la création d'ions négatifs (Eckenrode *et al.* 1990; Duckworth *et al.* 1994).

La possibilité d'utiliser la spectrométrie de masse pour choisir, parmi les nombreuses espèces d'ions primaires formés lors de la préparation, certains *réactifs*, permet de conduire le processus de création d'une manière sélective (Berberich *et al.* 1989).

Une variante de la technique d'ionisation chimique est l'**ionisation par électrospray** où le rôle du réactif est joué par l'ion hydronium $(H_2O)_4H^+$ (McLuckey *et al.* 1991). L'échantillon, contenant les molécules ionisables sous forme de solution aqueuse, est pulvérisé à travers un capillaire polarisé à quelques kV. Les ions ainsi produits sont transférés ultérieurement dans le spectromètre de masse à trappe d'ions.

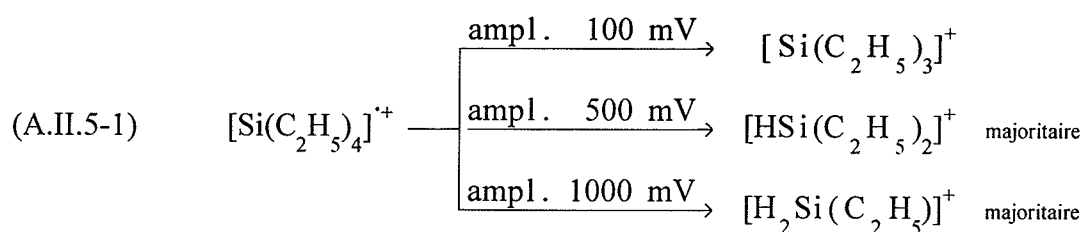
A.II.5. DISSOCIATION ACTIVEE (INDUITE) PAR COLLISIONS (CID)

Cette méthode présente un intérêt particulier parce qu'elle utilise les propriétés des trappes radiofréquence.

Des ions secondaires sont produits à partir d'un nuage d'ions déjà confiné, en faisant appel à une propriété spécifique aux trappes de Paul: le chauffage du nuage par résonance r.f. La technique, utile dans l'analyse des molécules complexes, consiste dans une fragmentation sélective des ions moléculaires déjà piégés (Louris *et al.* 1987b).

La fréquence d'un générateur r.f. secondaire, couplé avec la trappe, est accordée pour se trouver en résonance avec le mouvement séculaire des ions dans la trappe (voir Chap. A.IV.2 et B.IV.1) Ce générateur joue le rôle d'un circuit réservoir capable de fournir aux ions un supplément d'énergie cinétique. Par des collisions avec un gaz tampon (Ar ou He), une partie de l'énergie cinétique des espèces résonnantes est convertie en énergie interne, qui peut monter jusqu'à la rupture des liaisons concernées.

L'intérêt de la technique réside dans l'ouverture des canaux de dissociation qui ne sont pas accessibles par bombardement électronique. Par exemple, l'ion moléculaire de tétraéthylsilane sera fragmenté différemment (A.II.5-1) suivant l'énergie d'activation, dans ce cas proportionnelle à l'amplitude de la radiofréquence d'excitation:



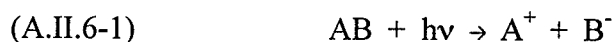
Une dimension supplémentaire de la sélectivité sera acquise par la manière dont ce transfert d'énergie est exécuté: amplitude de l'impulsion de la r.f. supplémentaire, durée de cette impulsion, point de confinement β_z , type de couplage entre le générateur de r.f. supplémentaire et la trappe (Alfred *et al.* 1993).

A.II.6. PHOTODISSOCIATION. PHOTOIONISATION. IONISATION RESONNANTE PAR LASER

Les processus de photodissociation et de photoionisation sont basés sur l'interaction de molécules (atomes) neutres avec des photons d'énergie suffisamment élevée. Les lasers ont largement été utilisés comme sources de photons pour des processus d'absorption cohérente ou incohérente dans un grand nombre d'études de photochimie et de dynamique réactionnelle (Letokhov 1987; March et Hughes 1989).

La photodissociation par laser a été pratiquée aussi sur des ions moléculaires déjà piégés. Les ions produits ont été comparés à ceux résultant de la fragmentation par CID (Louris *et al.* 1987b; 1989)

L'absorption du photon peut aboutir à la dissociation de la molécule avec création d'une paire d'ions:



Des ions de Tl^+ et de I^- , produits par la photodissociation de l'iodure de thallium à 206 nm, ont été confinés simultanément dans une trappe r.f. (Schermann et Major 1978).

Dans le processus de photoionisation, l'excès d'énergie est emporté par l'électron émis:



Pour une cible donnée, la section efficace d'ionisation par simple "bombardement photonique", est typiquement de deux ordres de grandeur plus faible que par bombardement électronique.

En revanche, les schémas de photoionisation qui impliquent des processus d'absorption résonnante ont une efficacité d'ionisation supérieure à l'impact électronique (Goeringer *et al.* 1991, Michael *et al.* 1992).

L'avantage le plus remarquable de ces processus de photoionisation résonnante à plusieurs étages est leur très haute sélectivité. Une première transition, par l'absorption d'un ou deux photons, fournis par un laser accordable, amène la molécule dans un état excité. A partir de cet état, par un deuxième processus d'absorption dans le continuum d'ionisation d'un ou deux photons (provenant éventuellement d'un autre laser), un ion est créé par l'intermédiaire d'un état autoionisant. Plus la durée de vie de l'état excité intermédiaire est longue, plus l'absorption de la deuxième série de photons

devient probable. (Syage 1990, Boesl *et al.* 1994, Ledingham 1994, Simeonsson *et al.* 1994; Wendt 1994).

Ces processus supposent que l'échantillon se trouve déjà à l'état de vapeur. Il est possible d'utiliser un autre laser, non accordable, pour l'ablation (LA) des atomes ou pour la désorption des molécules (LD) d'une surface (Egorov *et al.* 1984; Hung et Su 1992).

A.II.7. IMPACT LASER (PROCESSUS NON RESONNANTS) SUR UNE CIBLE CONDENSEE (SURFACE SOLIDE) (voir aussi B.III.2)

Le laser peut être à la fois un moyen de vaporisation et d'ionisation ponctuelle. Des instruments d'analyse par spectrométrie de masse en temps de vol avec microsonde laser ont été construits et commercialisés.

Dans ce type d'interaction lumière-matière les paramètres les plus importants sont l'intensité du faisceau, le temps d'interaction et la température du plasma créé par l'impact du laser.

A une intensité comprise entre 10^7 W·cm⁻² et 10^{10} W·cm⁻² (ablation laser, LA) une série de phénomènes ont lieu sur la surface d'impact:

- l'absorption non linéaire des premiers photons de l'impulsion provoque l'apparition de charges de surface; des photoélectrons sont émis par la surface;
- des atomes à l'état ionisé sont arrachés des premières couches, ainsi que des électrons secondaires;
- par des transferts d'énergie, un plasma dense est formé, qui va se disperser rapidement dans le vide; si l'impulsion laser est suffisamment longue, les derniers photons seront absorbés par le plasma;
- dans le plasma en expansion les collisions entre des particules neutres, des ions et des électrons donnent lieu à la formation d'agrégats ionisés (Fürstenau et Hillenkamp 1980).

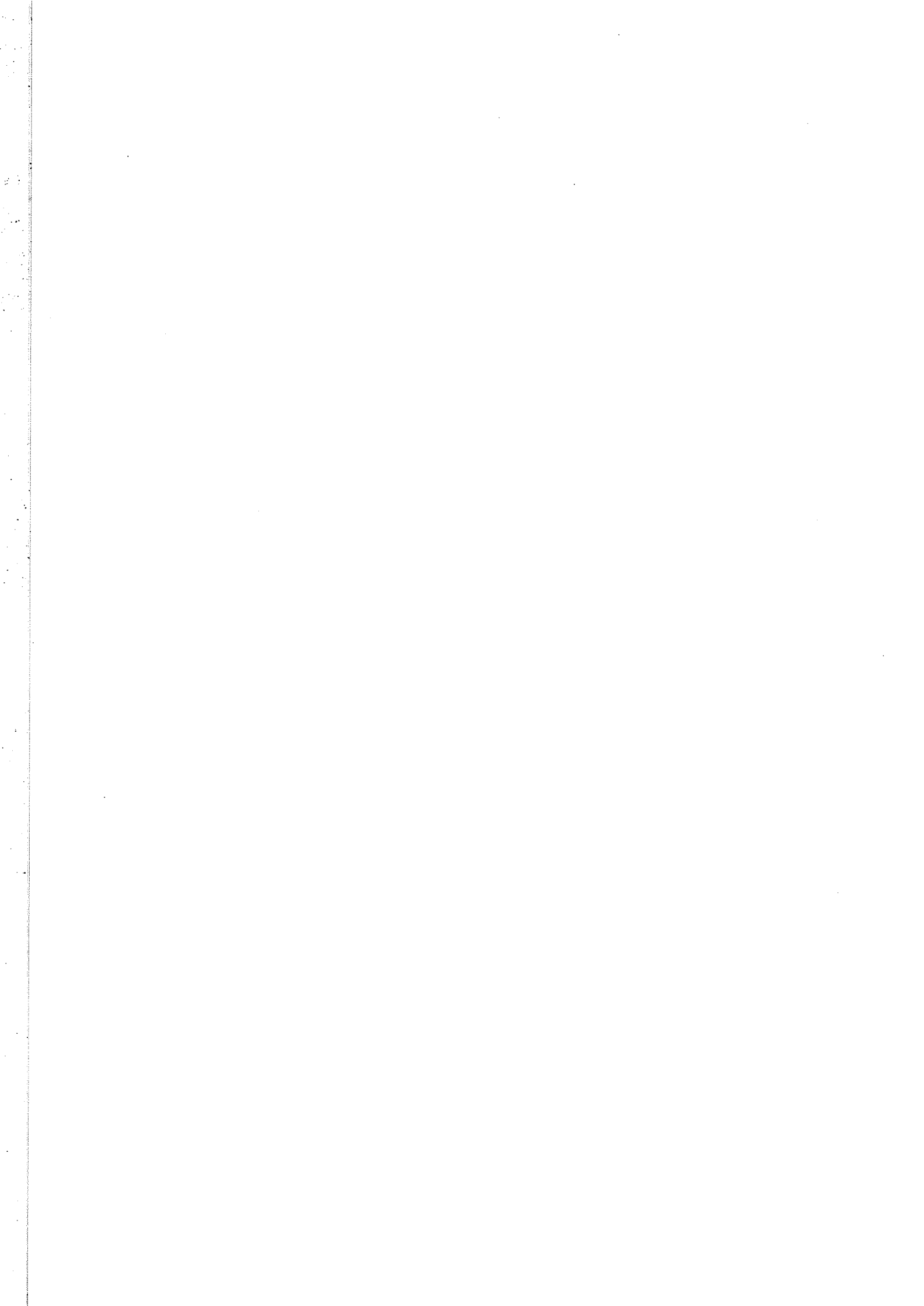
Les ions ainsi créés peuvent être confinés et constituer l'objet d'étude. Ces mêmes ions, par des réactions secondaires avec des molécules introduites dans l'environnement de la trappe, peuvent donner naissance à des ions moléculaires (Cody *et al.* 1980).

A des valeurs de l'intensité inférieures à 10^6 W·cm⁻² les phénomènes de désorption laser (LD) deviennent dominants (Eiden *et al.* 1994):

- au point le plus chaud de l'impact, des ions atomiques (Na⁺, K⁺, H⁺) sont formés;
- ces ions réagissent avec des molécules (organiques) désorbées à la

couronne du point chaud par diffusion thermique. Suivant le type d'ion atomique formé et surtout la nature chimique de la molécule, on obtient des ions moléculaires du type: $M+H^+$ (capture d'un proton); $M+Na^+$ (capture d'un cation). Les ions négatifs sont produits notamment par déprotonation: $MH \rightarrow M^- + H^+$ (Heinen 1981; Glish *et al.* 1989).

Nous avons utilisé la technique par impact laser non résonnant pour la création d'ions positifs et négatifs d'or. Les détails expérimentaux et les résultats sont présentés au chapitre B.III.2.



A.III. REMPLISSAGE DE LA TRAPPE.

Le remplissage de la trappe peut être exécuté soit avec des ions créés à l'intérieur de la trappe, soit avec des ions produits par des sources externes et injectés ultérieurement dans la trappe, chacune des méthodes présentant ses avantages et ses désavantages.

A.III.1. CREATION D'IONS DIRECTEMENT A L'INTERIEUR DE LA TRAPPE

Le remplissage et le confinement d'ions dans une trappe est beaucoup simplifié si les ions sont créés directement dans le puits de potentiel de la trappe, à partir d'une population de particules qui se trouve déjà à l'intérieur de la trappe: gaz, faisceau atomique ou moléculaire, ou nuage d'atomes vaporisés. Le désavantage de cette méthode est que, le plus souvent, plusieurs espèces d'ions sont produits et par conséquent confinés simultanément.

Un autre problème posé par la production des ions à l'intérieur de la trappe est celui créé par les dépôts de produits secondaires sur les électrodes. Ces films polluants modifient les potentiels de contact et perturbent le potentiel électrostatique dans la trappe. Cet effet peut être compensé partiellement par l'ajustement de la valeur de la composante continue du potentiel de pilotage de la trappe (Madej et Sankey 1990)

A l'exception de quelques cas d'incompatibilité, toutes les méthodes générales passées en revue au chapitre A.II. sont applicables à la production d'ions à l'intérieur d'une trappe.

En revanche, la méthode de dissociation induite par collisions (CID) est exclusivement utilisable à l'intérieur d'une trappe (A.II.5). Cette méthode permet la création d'ions secondaires à partir d'un nuage déjà confiné. Une partie de l'énergie nécessaire à la dissociation de ces ions primaires est fournie par l'excitation de leur mouvement cohérent.

A.III.2. INJECTION D'IONS EN PROVENANCE DE SOURCES EXTERNES

L'intérêt de l'utilisation des trappes est beaucoup augmenté si on ne se limite pas seulement aux ions créés à l'intérieur de la trappe. Le confinement d'ions créés à l'extérieur de la trappe, par exemple provenant d'un séparateur d'isotopes ou produits par des processus incompatibles avec le fonctionnement de la trappe, est souvent nécessaire.

Quand les ions sont produits par des sources extérieures à la trappe il est possible de sélectionner une seule espèce d'ions (par exemple à l'aide

d'un filtre de masse). Ces avantages de "propreté" des ions fournis par des sources externes sont contrebalancés par les problèmes posés par leur transfert dans la trappe à travers un champ oscillant.

Il est évident que des ions qui possèdent suffisamment d'énergie cinétique pour franchir la barrière de potentiel dans un sens, en pénétrant dans la trappe, seront capables de la franchir aussi bien dans l'autre sens, pour sortir de la trappe.

Pour pallier cet inconvénient, il existe trois possibilités que nous allons détailler comme suit:

- a. arrêter la trappe en bloquant la radiofréquence pendant le transfert des ions;
- b. la trappe en marche, choisir des conditions de transfert des ions telles que l'intervalle de temps entre la pénétration et la disparition des ions de la trappe (neutralisation ou éjection), soit le plus long possible;
- c. diminuer l'énergie cinétique des ions après leur transfert dans la trappe.

Le choix d'une solution dépend de plusieurs facteurs:

- l'émittance et la nature continue ou pulsée du faisceau incident;
- la direction d'injection par rapport aux électrodes: *axiale* (à travers des ouvertures pratiquées dans les chapeaux), *radiale* (à travers des ouvertures pratiquées dans la bague) ou *asymptotique* (par l'espace entre la bague et les chapeaux, suivant les asymptotes des hyperboles génératrices, dans le cas d'une trappe hyperbolique avec des électrodes tronquées);
- l'état du champ dans la trappe au moment de l'injection: champ fixe (r.f. arrêtée) ou champ variable (r.f. en marche);
- l'effet des collisions: nature et pression d'un gaz tampon capable de recevoir une partie de l'énergie des ions injectés.

a. Injection dans une trappe avec arrêt de la radiofréquence.

Un premier traitement théorique a été donné par Nand Kishore et Ghosh (1979) qui ont considéré le cas d'un ion d'énergie déterminée, pénétrant dans la trappe par une direction asymptotique. La trappe, initialement arrêtée, est polarisée par la r.f. après un retard convenable.

Todd *et al.* (1980 b) ont fait une analyse dans l'espace des phases, en étudiant les trois directions d'injection (axiale, radiale et asymptotique). Ils ont trouvé l'injection radiale comme la plus favorable des trois.

Dans une autre série d'études, concernant toujours l'injection pulsée, O et Schuessler (1981 a,b,c) ont tenu compte aussi bien des paramètres

géométriques que de l'énergie du faisceau d'ions incident. Ils ont trouvé que, dans le cas de l'injection asymptotique, l'efficacité de confinement décroît très rapidement avec l'énergie des ions. Il résulte de leurs calculs qu'une meilleure efficacité de confinement est obtenue si les ions sont introduits dans la trappe par des passages décalés par rapport au plan radial ou par rapport à l'axe. Le corollaire est un confinement sélectif en énergie. On peut donc confiner exclusivement des ions d'une énergie donnée et ayant une dispersion en énergie limitée autour de cette valeur.

Une solution intéressante est de remplacer le potentiel de pilotage sinusoïdal usuel, par une fonction périodique de la forme:

$$(A.III.2-1) \quad \frac{V_0 \cos \Omega t}{1 - k \cdot \cos 2\Omega t} \quad \text{où } 0 \leq k < 1$$

Ce type de potentiel présente de longues périodes pendant lesquelles le champ à l'intérieur de la trappe est presque nul, permettant l'injection d'ions (et aussi des électrons de bombardement) sans altération de leur énergie initiale (Sadat Kiai *et al.* 1991).

b. Injection dans une trappe sans arrêt de la radiofréquence.

Le mouvement de tout ion pénétrant dans une trappe r.f. obéit aux équations de Mathieu. L'ion ne sera confiné indéfiniment que si sa trajectoire dans la trappe appartient au domaine des trajectoires stables. Le point d'injection d'un ion dans une trappe est le point où sa "trajectoire d'incidence" devient une "trajectoire dans la trappe", c'est à dire l'instant à partir duquel l'ion subit l'effet du potentiel r.f. Donc, le point d'injection appartient à une trajectoire dans la trappe. Or, en ce point, la trajectoire touche les limites de la trappe. Il en résulte, qu'en absence de toute perturbation, tout ion injecté dans une trappe, est placé sur une trajectoire qui inclut les limites de la trappe. Par conséquent, à un moment donné, l'ion sera soit neutralisé par les électrodes, soit éjecté.

Une solution proposée par O et Schuessler (1981 a,b) est de trouver les trajectoires instables sur lesquelles l'ion reste à l'intérieur de la trappe pendant une durée suffisante pour effectuer une expérience donnée. On cherche les solutions numériques des équations de Mathieu, sur les trois directions de l'espace, jusqu'à ce que, soit l'ion touche une électrode, soit la fin de la période de confinement désirée soit atteinte. En choisissant l'instant de l'injection par rapport à l'évolution de la r.f., ils ont trouvé des fenêtres temporelles à travers lesquelles on peut placer les ions sur des trajectoires

leur permettant de tourner à l'intérieur de la trappe pendant des durées supérieures à 20 ms.

Contrairement à la version d'injection pendant l'arrêt de la r.f., une meilleure efficacité de confinement est obtenue si les ions sont introduits dans la trappe en direction axiale.

Quand les ions possèdent une très faible énergie cinétique, comme ceux produits par des sources à décharge luminescente de haute-fréquence, leur transfert dans la trappe est relativement simple. De plus, les ions produits par ce type de source sont presque monoénergétiques (Duckworth *et al.* 1994).

c. Diminution de l'énergie cinétique des ions.

Un problème supplémentaire se pose pour les ions ayant des énergies supérieures à la profondeur du puits de pseudo-potentiel.

En utilisant une injection axiale, Moore et Gulick (1987) ont rajouté entre les chapeaux une r.f. tampon, en phase avec le mouvement axial, qui a le rôle de diminuer légèrement l'énergie des ions incidents.

Le problème de la décélération des ions incidents se pose surtout quand les ions proviennent de sources très énergétiques. Les séparateurs de masse, par exemple, produisent des ions avec des énergies de 20 à 60 keV. Des ions de $^{132}\text{Xe}^+$ et de $^{79}\text{Br}^-$ avec des énergies de 60 keV ont été décélérés à l'aide de champs électriques retardateurs jusqu'à 100 eV et injectés dans une trappe r.f. (Moore et Rouleau 1992). L'efficacité de confinement augmente avec le cube de l'amplitude de la r.f. Une efficacité de 0,2% a été obtenue pour une amplitude de 1150 V.

Citons, pour mémoire, la technique, développée par Coutandin et Werth (1982), qui comporte l'implantation sur un filament métallique d'ions accélérés, suivie du transfert du filament dans la trappe et de l'ionisation thermique. Cette technique tient plus de la création d'ions directement à l'intérieur de la trappe. La technique est limitée aux éléments sensibles à l'ionisation de surface.

Une autre technique utilisée dans le confinement d'ions provenant de sources externes est basée sur une forte réduction de l'énergie des ions à l'intérieur de la trappe à l'aide d'un gaz plus léger (Louris *et al.* 1989). Par des collisions, l'excès d'énergie des ions est transféré aux molécules (atomes) du gaz tampon. Les ions, dont les énergies initiales sont inférieures à 100 eV, ont été créés par impact électronique ou par désorption laser.

A.IV. METHODES NON DESTRUCTIVES DE DETECTION

Une fois les ions créés et introduits dans la trappe, l'étape suivante est de déterminer si les ions sont présents dans la trappe et quelle est leur durée de confinement.

Les méthodes courantes de détection non destructive sont basées soit sur la mesure des propriétés optiques des ions, soit sur la mesure des signaux électriques générés par les charges portées par les ions.

A.IV.1 METHODES OPTIQUES

La méthode optique la plus directe est l'excitation et l'observation de la fluorescence des ions (Duchêne *et al.* 1977; Plumelle *et al.* 1980; Coutadin et Werth 1982; Ruster *et al.* 1983; Kälber *et al.* 1992).

En plus du fait que la méthode est non destructive, elle présente plusieurs avantages: sélectivité, sensibilité, possibilité d'analyse spatiale du nuage d'ions et de mesure de sa température.

L'excitation de la fluorescence étant très sélective, il est parfois possible de discriminer l'isotope d'un élément en présence de ses congénères.

Si on dispose d'une transition avec une très forte probabilité, on peut parvenir à atteindre une excellente sensibilité. A saturation, un seul ion peut émettre un nombre de photons de l'ordre de 10^8 photons par seconde. Un taux de comptage de 10^5 coups par seconde sera obtenu, même si on ne collecte que 1% de la lumière, sur un détecteur avec une efficacité quantique de 10%. Cela a permis la mise en évidence d'un ion unique confiné dans la trappe (Neuhauser *et al.* 1980; Wineland et Itano 1981; Diedrich et Walther 1987; Sauter *et al.* 1988 a,b; Sankey et Madej 1990).

La mesure de la largeur Doppler de la raie de fluorescence fournit aussi une estimation de la "température" du nuage d'ions (Iffländer et Werth 1977; Plumelle *et al.* 1986; Madej et Sankey 1990).

Le balayage de l'intérieur de la trappe avec un faisceau laser suffisamment fin, peut fournir des informations sur la dimension du nuage, sa position et sa densité (Knight et Prior 1979; Schaaf *et al.* 1981). Les transitions de phase nuage-cristal ont été aussi mises en évidence par des discontinuités dans l'intensité de la fluorescence (Blümel *et al.* 1988).

La détection peut aussi être effectuée en mesurant la lumière absorbée, et non celle émise, par les ions (Bialas *et al.* 1986). Ce type de détection est délicat car, techniquement, il est plus facile de mettre en évidence l'apparition d'un signal sur un fond noir, que de mesurer la faible diminution

d'un signal intense.

Les méthodes optiques sont limitées aux ions pour lesquels il existe un moyen (laser) capable de fournir la radiation excitatrice.

De plus, la détection par des moyens optiques n'est applicable qu'aux ions positifs, car les ions négatifs ne possèdent pas de niveaux intermédiaires.

A.IV.2 METHODES ELECTRIQUES

Les méthodes électriques, basées sur la mesure des signaux générés par les charges portées par les ions, conviennent aussi bien à la détection des ions positifs qu'à la détection des ions négatifs.

Les méthodes non destructives sont basées sur la mesure des signaux électriques engendrés par le mouvement des ions dans la trappe.

Il existe une analogie entre le mouvement d'un ion dans une trappe et le déplacement d'une charge q avec une vitesse v entre les plaques d'un condensateur séparées par une distance d et soumises à une différence de potentiel V (Fig. A.IV.2-1a).

L'énergie, $d\varepsilon$, reçue par la particule qui se déplace avec la vitesse v dans le champ électrique, s'écrit:

$$(A.IV.2-1) \quad d\varepsilon = Fvdt = qEvd t = \frac{qV}{d}vd t$$

où q est le charge de la particule, V la différence de potentiel entre les électrodes et d la distance entre les électrodes.

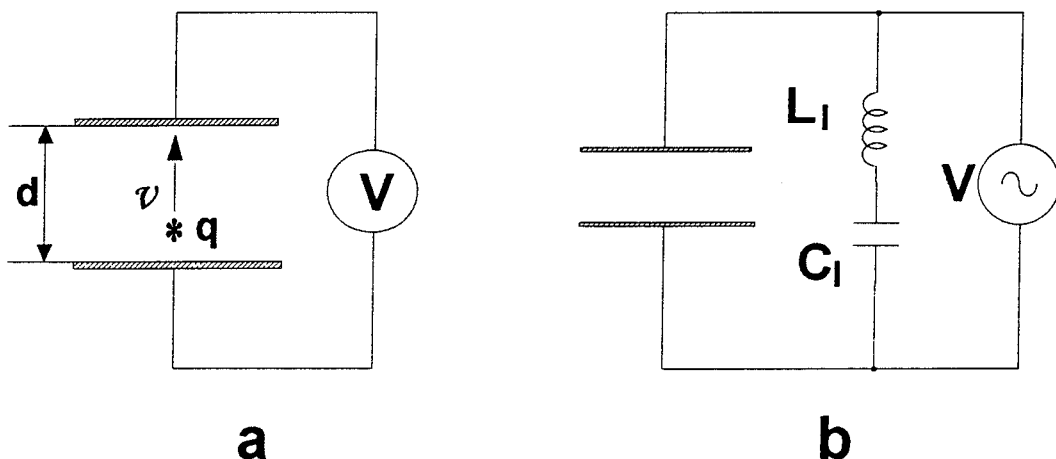


FIGURE A.IV.2-1

MOUVEMENT D'UNE PARTICULE CHARGÉE ENTRE LES ARMATURES D'UN CONDENSATEUR (a)
CIRCUIT EQUIVALENT (b)

Le courant, i , débité par la pile est:

$$(A.IV.2-2) \quad i = \frac{qv}{d}$$

Dans la trappe, un ion exécute des mouvements oscillatoires suivant plusieurs directions. Il est donc normal d'assigner à chaque mouvement dans la trappe son courant oscillant dans le circuit externe.

Le comportement de l'ion dans la trappe peut être modélisé (Fig. A.IV.2-1b) par un circuit série LC branché entre les chapeaux (Wineland et Dehmelt 1975).

L'inductance L_1 de ce circuit est associée à l'énergie cinétique de l'ion:

$$(A.IV.2-3) \quad \frac{1}{2}m\omega^2 = \frac{1}{2}L_1 i^2 ; \quad L_1 = \frac{m\omega^2}{i^2} = \frac{md^2}{q^2}$$

La capacité C_1 du circuit équivalent est associée à l'énergie potentielle de l'ion dans le champ électrique et mise en relation avec l'inductance par l'intermédiaire de la fréquence d'oscillation (fréquence séculaire ω_z, ω_r):

$$(A.IV.2-4) \quad C_1 = \frac{1}{\omega^2 L_1}$$

Dans le cas de plusieurs particules confinées, on montre (Wineland et Dehmelt 1975) que les effets induits mutuellement entre les particules sont négligeables, et que le courant dépend de l'oscillation du centre de masse du nuage. La tension créée par l'ion a un effet négligeable sur son propre mouvement (Bollen *et al.* 1990).

On définit un *facteur de qualité du nuage confiné* Q_1 comme le rapport entre l'énergie emmagasinée par le centre de masse des ions et la perte d'énergie au cours d'une période du mouvement séculaire:

$$(A.IV.2-5) \quad Q_1 = \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{P}/\omega_z}$$

Pour le modèle qui représente le mouvement du nuage comme un circuit oscillant, le facteur de qualité est défini, d'une manière analogue, en fonction de grandeurs électriques.

$$(A.IV.2-6) \quad Q_1 = \omega_z \frac{L_1}{R}$$

où R est la résistance (ou l'impédance) du circuit externe qui sera couplé sur la trappe pour mesurer le courant.

Après le temps $\tau = Q_1/\omega_z$ l'énergie est divisée par e . Le remplacement d'un condensateur (avec des plaques infinies, distantes de d) par une trappe quadrupolaire avec $z_0 = d/2$, conduit à une augmentation d'environ 30% la constante de temps τ (Dehmelt 1969).

En considérant un ion d'or, oscillant à une fréquence $\omega_z/2\pi = 30$ kHz, et une résistance de $1\text{ M}\Omega$, on trouve un facteur de qualité de $9\cdot 10^8$ et un temps d'amortissement τ supérieur à 1 h.

Dans le cas d'un nuage de 5000 ions, le facteur de qualité tombe à moins de $2\cdot 10^5$ et la constante de temps devient inférieure à 1 s, ce qui montre que l'oscillation cohérente du centre de masse se dégrade rapidement. Une des premières méthodes de détection était basée sur la mesure du facteur de qualité.

Plusieurs techniques de mesure ont été utilisées pour exploiter l'information contenue dans les courants induits par le mouvement du nuage.

Dans la technique dite *bolométrique* (Dehmelt et Walls 1968; Walls et Dunn 1974; Wineland et Dehmelt 1975), on mesure le chauffage produit par effet Joule dans la résistance R . Le bruit thermique de la résistance sera augmenté par une composante due au mouvement des ions. La constante de temps τ de l'atténuation exponentielle de l'oscillation peut être considérée comme le résultat de la dissipation d'énergie dans la résistance. La technique *bolométrique* présente l'avantage d'être une méthode passive qui ne suppose pas l'excitation du nuage; le rapport signal sur bruit est cependant très faible.

Les techniques dites *actives* utilisent pour l'excitation du mouvement cohérent des ions une source externe de radiofréquence, qui est balayée à la résonance¹. Dans ce qui suit, pour ne pas la confondre avec la r.f. de pilotage de la trappe de Paul, cette radiofréquence d'excitation, sera abrégée: r.e.

Le courant généré par la charge entre les plaques d'un condensateur C_1 (équivalent à la trappe) est mesuré comme une chute de tension. Considérons une charge en oscillation harmonique avec la fréquence ω_z et l'amplitude z_0 . Le circuit de mesure (Fig. A.IV.2-2) est accordé par le biais d'une inductance L_E pour obtenir la différence de potentiel u_0 la plus élevée possible sur la résistance extérieure R .

¹L'excitation du mouvement cohérent des ions à l'aide d'une source de radiofréquence fait partie aussi des techniques utilisées pour la détection des ions dans les trappes de Penning.

(A.IV.2-7)
$$u_0 = \frac{Rqz_0 \omega_z}{d}$$

Les mesures de u_0 vont fournir des valeurs en relation avec la charge q de la particule à l'intérieur de la trappe.

Il est évident que le facteur de qualité du circuit de mesure externe, Q_E , aura un rôle critique.

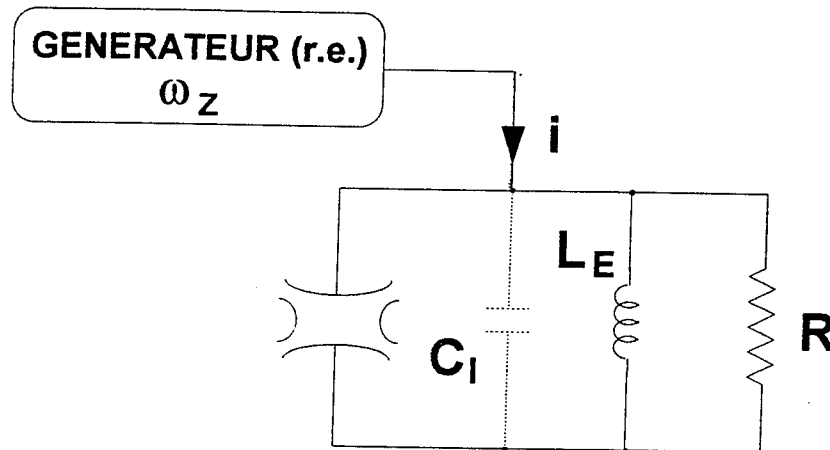


FIGURE A.IV.2-2

EXCITATION DU MOUVEMENT COHERENT DES IONS. SCHEMA DE PRINCIPE DU CIRCUIT DE DETECTION

Deux versions différentes de détection par excitation résonnante sont couramment utilisées.

La première, appelée *par émission*, suppose le couplage entre la trappe et deux circuits oscillants: un premier à travers lequel on excite le mouvement cohérent des ions et un deuxième par lequel on recueille le signal induit (Dehmelt et Walls 1968; Church et Dehmelt 1969; Schuessler *et al.* 1969; Wineland *et al.* 1973).

Dans la deuxième version de mesure, *par absorption*, l'excitation est réalisée à travers un circuit oscillant réservoir. La fréquence est balayée autour de ω_z et, à la résonance, l'énergie absorbée par le nuage va déterminer une baisse d'amplitude dans le circuit réservoir. (Schermann et Major 1978; Gaboriaud *et al.* 1981).

Les méthodes de détection basées sur les courants induits par le mouvement des ions sont d'un maniement assez délicat, car:

- il est nécessaire de s'affranchir de la présence de la r.f. de pilotage et de ses harmoniques.

- le sens, la vitesse de balayage, ainsi que son amplitude, ont un rôle

critique sur le signal. (Vedel *et al.* 1981).

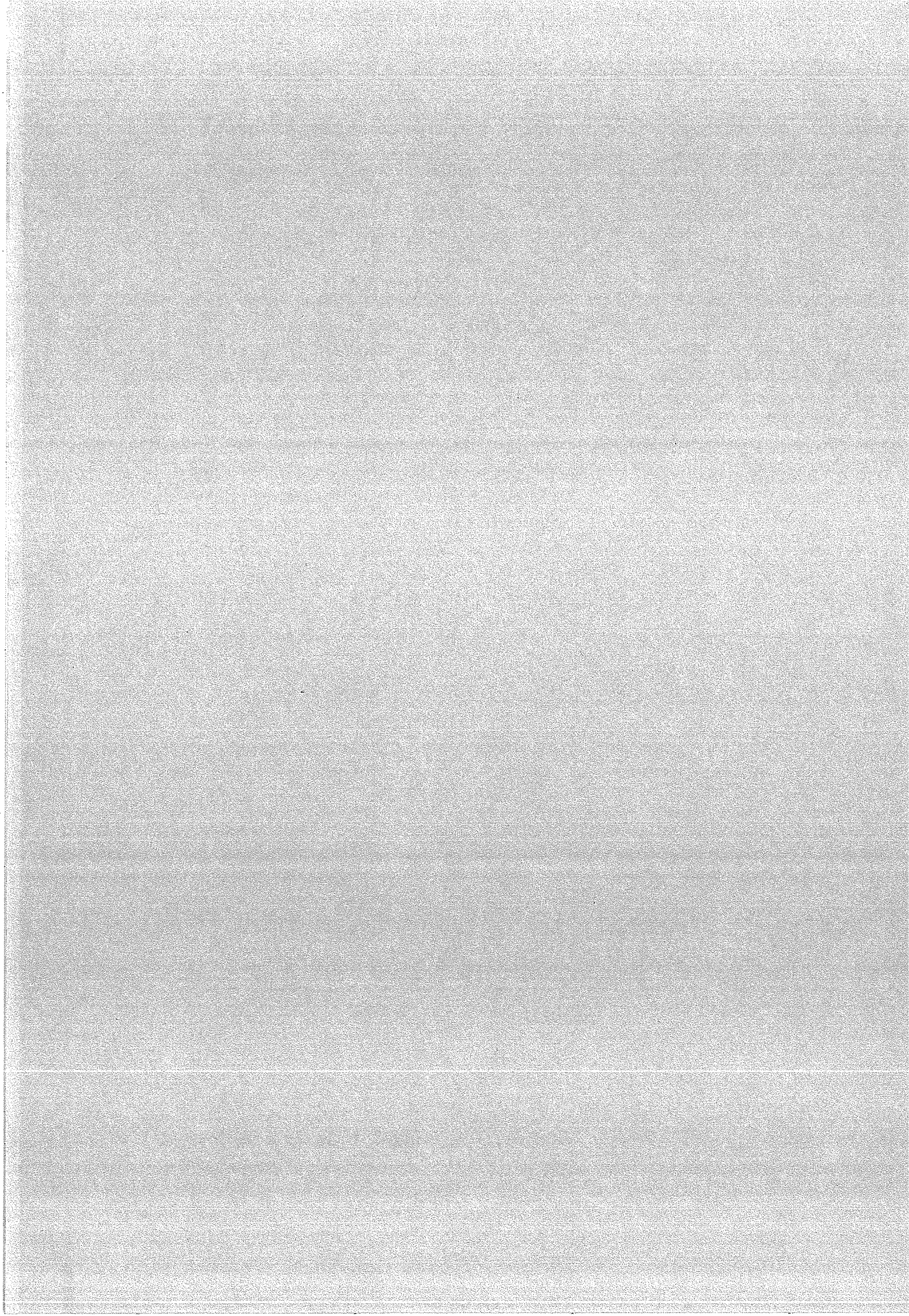
Finalement, l'obtention d'un signal exploitable impose un niveau d'excitation assez élevé. Il arrive donc que des ions aient des amplitudes d'oscillation telles qu'ils seront éjectés de la trappe si les électrodes sont transparentes, ou même détruits par neutralisation sur les électrodes. Cela montre que la méthode n'est pas totalement non destructive.

A.V. METHODES DESTRUCTIVES DE DETECTION.

L'excitation, à la résonance, des oscillations d'amplitude supérieure à z_0 , permet l'éjection sélective de certaines espèces ioniques et se trouve à la base d'une méthode de détection, destructive, largement utilisée dans l'analyse chimique et dans la dynamique réactionnelle (Fulford *et al.* 1980; Louris *et al.* 1987; March et Hughes 1989; March 1992; Vedel et Vedel 1992; Alfred *et al.* 1993; Williams *et al.* 1994). Le mouvement des ions dans une direction donnée (de préférence axiale) est excité, à la résonance, jusqu'à ce que l'amplitude de l'oscillation dépasse les limites de la trappe. A ce moment, les ions qui auraient quitté la trappe à travers une électrode transparente (grille), sont accélérés vers le détecteur et mesurés. Plus de détails sur cette méthode, que nous avons évaluée pour nos besoins de détection, sont exposés au chapitre B.IV.1.

La méthode destructive la plus directe consiste à envoyer les ions contenus dans la trappe sur un détecteur (multiplicateur d'électrons, ou galette de microcanaux). Différentes versions de cette méthode, que nous avons développées, seront étudiées en détail au chapitres B.IV.2 et B.IV.3.





B. CONCEPTION ET REALISATION DE LA TRAPPE A IONS ET DE SES DISPOSITIFS ASSOCIES

B.I. CONSTRUCTION DE LA TRAPPE

B.I.1 GEOMETRIE DE LA TRAPPE

Les relations présentées au chapitre A.1. sont relatives à un ion unique, piégé dans un potentiel quadrupolaire idéal réalisé avec des électrodes hyperboliques à nappes infinies qui épousent parfaitement la surface équipotentielle. La trappe est placée dans un environnement dépourvu de toute manifestation parasite (collisions, champ magnétique, etc.) et polarisée par un potentiel r.f. parfaitement sinusoïdal.

Dans les trappes réelles, avec des électrodes tronquées, le potentiel comprendra des termes d'ordre supérieur:

$$(B.I.1-1) \quad \Phi = \Phi_0 + \Phi_2 + \mathcal{A}'\Phi_3 + \mathcal{A}''\Phi_4 + \dots$$

c'est à dire que des termes hexapolaires $\mathcal{A}'\Phi_3$, octupolaires $\mathcal{A}''\Phi_4$, etc. (les coefficients \mathcal{A} représentent le degré de distorsion)¹ viennent se rajouter au potentiel quadrupolaire (A.I.1-1, A.I.2-2, A.I.3-4).

Le traitement de la distribution du potentiel à l'intérieur des trappes avec des électrodes hyperboloïdales tronquées ne peut être que numérique (Franzen 1993; Julian *et al.* 1993; Wang et Franzen 1992,1994).

Les surfaces hyperboliques sont difficiles à usiner. D'un point de vue pratique, la question qu'on se pose est de trouver une configuration d'équipotentielles délimitant une région définie de l'espace et de construire des électrodes simples conformes à cette configuration.

a. Trappes à électrodes coniques.

Dans ce qui suit, on donne un bref aperçu de l'approche (Beaty 1986, Beaty 1987) qui nous a permis le choix d'une géométrie simplifiée pour la trappe, avec les électrodes définies ci-dessous.

La surface équipotentielle qui passe par le centre de la trappe idéale, est un cône:

¹ Les propriétés du champ octupolaire ont été utilisées pour améliorer d'une façon spectaculaire la résolution dans les spectromètres de masse à trappe à ions (Stafford et al. 1984, Louis et al. 1987a).

$$(B.I.1-2) \quad r^2 = 2z^2$$

Cette surface divise l'espace en trois régions, ce qui impose la construction de trois électrodes. Comme la surface a une symétrie de révolution, les électrodes ont la même symétrie de révolution, mais leurs courbes génératrices **ne sont pas nécessairement des hyperboles.**

L'électrode intersectée par le plan $z = 0$ est appelée bague et son rayon au niveau de l'intersection avec ce plan est r_0 .

Le potentiel sur la bague est:

$$(B.I.1-3) \quad \Phi_{(r,0)} = \Phi_0 + Ar_0^2$$

Les deux autres électrodes, appelées chapeaux, sont coupées par l'axe z . Le point d'intersection d'un des chapeaux avec l'axe z est z_0 .

Le potentiel sur ce chapeau a la valeur:

$$(B.I.1-4) \quad \Phi_{(0,z)} = \Phi_0 - 2Az_0^2$$

L'intersection de l'autre chapeau avec l'axe z peut se trouver à une distance z'_0 , différente de $-z_0$, mais le traitement est simplifié si $z_0 = -z'_0$.

Pour tout ensemble d'électrodes ainsi définies on peut trouver une représentation numérique de la distribution du potentiel.

Ces représentations numériques seront analysées et comparées avec le développement multipolaire du potentiel en harmoniques sphériques:

$$(B.I.1-5) \quad \Phi(r,z) = C_0 + C_1 H_1(r,z) + C_2 H_2(r,z) + C_3 H_3(r,z) + C_4 H_4(r,z) + \dots \\ \dots + C_6 H_6(r,z) + \dots + C_8 H_8(r,z) + \dots$$

où $H_1(r,z) = z$

$$H_2(r,z) = 2z^2 - r^2$$

$$H_3(r,z) = 2z^3 - 3r^2z$$

$$H_4(r,z) = 8z^4 - 24z^2r^2 + 3r^4$$

.....

$$H_6(r,z) = 16z^6 - 120z^4r^2 + 90z^2r^4 - 5r^6$$

.....

$$H_8(r,z) = 128z^8 - 1792z^6r^2 + 3360z^4r^4 - 1120z^2r^6 + 35r^8, \text{ etc.}$$

sont des polynomes homogènes en r et z avec les coefficients choisis pour

satisfaire l'équation de Laplace.

Le potentiel quadrupolaire est donné par les termes en C_0 et C_2 .

Le problème posé revient alors à choisir une configuration d'électrodes qui minimise les coefficients $C_{n>2}$ du développement. Les deux chapeaux étant symétriques par rapport au plan $z = 0$, les termes impairs sont nuls.

La solution proposée par Beaty est la suivante: connaissant une configuration d'électrodes, on calcule la densité de charge sur l'ensemble des électrodes.

Le calcul numérique a été fait en découpant la surface des électrodes en N zones élémentaires assez petites pour avoir une densité de charge uniforme. Ces surfaces possèdent une symétrie cylindrique et sont décrites par des génératrices qui sont des segments de droite dans le plan (r,z) . Par conséquent, les nappes (hyperboloïdales, coniques, etc.) sont approximées par une succession de surfaces qui appartiennent à des troncs de cônes élémentaires (Fig. B.I.1-1).

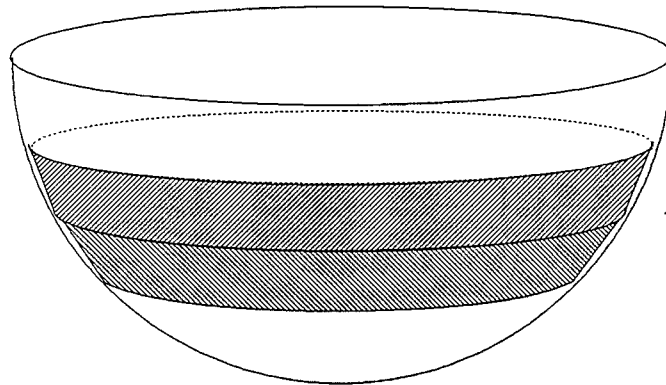


FIGURE B.I.1-1

APROXIMATION DE LA SURFACE D'UNE ELECTRODE PAR UNE SUCCESSION DE TRONCS DE CONE

Soit σ_j la densité de charge de la surface élémentaire j et Φ_j son potentiel. De plus, comme sur une électrode donnée le potentiel est uniforme, toutes les zones de cette électrode ont le même potentiel.

On définit B_{ij} tel que le potentiel généré par la zone j au point de coordonnées r_i, z_i soit $B_{ij}\sigma_j$. Le potentiel Φ_i produit au point (r_i, z_i) de l'espace par la contribution de toutes les zones élémentaires sera la somme:

$$(B.I.1-6) \quad \Phi_i = \sum_{j=1}^N B_{ij}\sigma_j$$

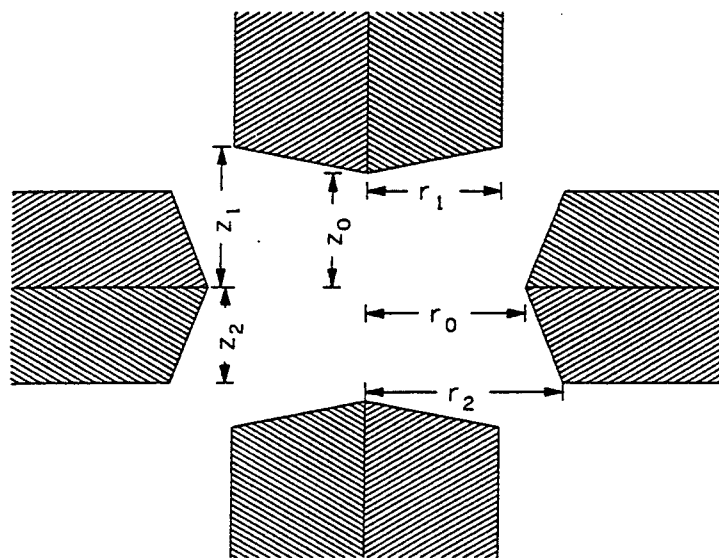
Les coefficients C_j sont des fonctions linéaires du potentiel de chaque électrode. On cherche les configurations pour lesquelles les contributions au potentiel $\Phi(r,z)$ des termes en C_4 , C_6 et C_8 sont négligeables.

Des calculs de ce type ont permis en particulier de trouver les configurations pour lesquelles les effets de la troncation des électrodes dans les trappes hyperboloïdales sont minimales (Beaty 1986).

Il est évident que l'approximation de la surface des électrodes par des troncs de cônes élémentaires successifs, convient à toute électrode engendrée par la rotation d'une courbe et en première place à des électrodes ayant des nappes coniques (Beaty 1987).

Une étude a été faite sur 8 ensembles d'électrodes coniques dont les dimensions caractéristiques sont données dans la figure B.I.1-2.

Les résultats sont donnés dans le tableau B.I.1-1. Dans ce tableau, pour des raisons de comparaison, les dimensions des électrodes sont normalisées par rapport à r_0 . Les valeurs A_j , correspondent au calcul des coefficients C_j pour des valeurs particulières de potentiel. Le critère de sélection a été $A_4 \cong A_6 \cong 0$. Les contributions au champ introduites par le terme (calculé) A_8 , sont inférieures aux erreurs qui résultent usuellement des imperfections d'usinage ou d'alignement.



(Reproduite d'après Beaty 1987)

FIGURE B.I.1-2

GEOMETRIE ET DIMENSIONS RELATIVES DES ENSEMBLES D'ELECTRODES CONIQUES ETUDIEES PAR BEATY

Le premier ensemble possède des chapeaux assez rapprochés de la bague,

configuration qui permet un bon écrantage par rapport aux champs parasites externes. Par contre les ensembles 2, 3, 4 et 6 sont des structures ouvertes, laissant libre le passage d'un faisceau lumineux et permettant la visualisation (Duchêne *et al.* 1977, Wineland *et al.* 1987) des phénomènes optiques dans ces trappes.

	z_0	r_1	z_1	r_2	z_2	A_0	A_2	A_8
1	0,612	0,881	0,795	1,102	0,591	0,545	0,568	0,00231
2	0,700	0,685	0,818	1,046	0,268	0,497	0,489	0,00014
3	0,700	0,695	0,819	1,115	0,295	0,508	0,479	0,00010
4	0,700	0,709	0,822	1,365	0,444	0,524	0,464	0,00005
5	0,700	0,780	0,851	1,100	0,400	0,492	0,489	0,00062
6	0,707	0,843	0,873	1,234	0,597	0,494	0,477	0,00057
7	0,800	0,788	0,935	1,203	0,457	0,442	0,416	0,00002
8	0,800	0,884	0,968	1,222	0,557	0,435	0,417	0,00017

(Reproduit d'après Beatty 1987)

TABLEAU B.I.1-1

Les expériences de spectroscopie sur les ions négatifs nécessitent à la fois le passage d'un faisceau laser et la détection des électrons de photodétachement avec des énergies de l'ordre de 1 eV.

Comme toute observation visuelle est exclue dans le cas des ions négatifs, on peut se limiter à la structure modérément ouverte, qui permet le passage du faisceau laser de détachement, offerte par l'ensemble N°7. De plus, pour cet ensemble, l'erreur relative de champ est minimale.

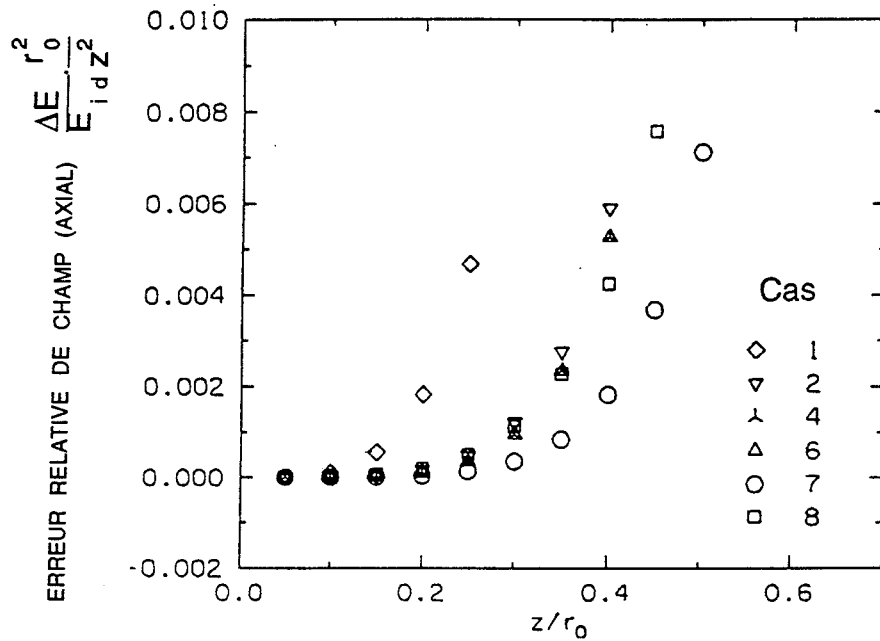
La valeur du champ sur l'axe z qui correspond au potentiel idéal est $2A_2z$. On peut calculer, par rapport à cette valeur, la différence relative de champ $\frac{\Delta E}{E_{id}}$ avec le déplacement sur l'axe z . Les contributions des différents termes (B.I.1-6) sont calculées avec les valeurs des dérivées du potentiel (relation B.I.1-5, termes H_4, H_6, H_8, \dots) sur l'axe z ($r = 0$).

$$(B.I.1-11) \quad \frac{\Delta E}{E_{id}} = \left(\frac{\partial V}{\partial z} - 2A_2z \right) / 2A_2z = 16 \frac{A_4}{A_2} z^2 + 48 \frac{A_6}{A_2} z^4 + 512 \frac{A_8}{A_2} z^6 +$$

Les variations des erreurs relatives de champ pour 6 des 8 ensembles d'électrodes considérés, sont présentées en figure B.I.1-3.

Nous avons décidé de choisir l'ensemble d'électrodes N°7 et de compléter la structure par une paire d'électrodes auxiliaires (Fig. B.I.2-1) qui peuvent

jouer alternativement le rôle d'écran ou d'électrodes de compensation.



(Reproduite d'après Beaty 1987)

FIGURE B.I.1-3

VARIATION DE L'ERREUR DE CHAMP AVEC LA DISTANCE DU CENTRE DE LA TRAPPE

b. Etude de l'effet des électrodes auxiliaires par simulation

L'effet de ces électrodes auxiliaires sur la distribution du potentiel à l'intérieur de la trappe a été analysé par des simulations à l'aide de SIMION 4.0 (Dahl et Delmore 1988).

La figure B.I.1-3 présente les contours du potentiel dans, respectivement, a: une trappe hyperboloïdale; b: la trappe N°7 de Beaty et c: la trappe avec des électrodes auxiliaires, utilisée dans notre expérience.

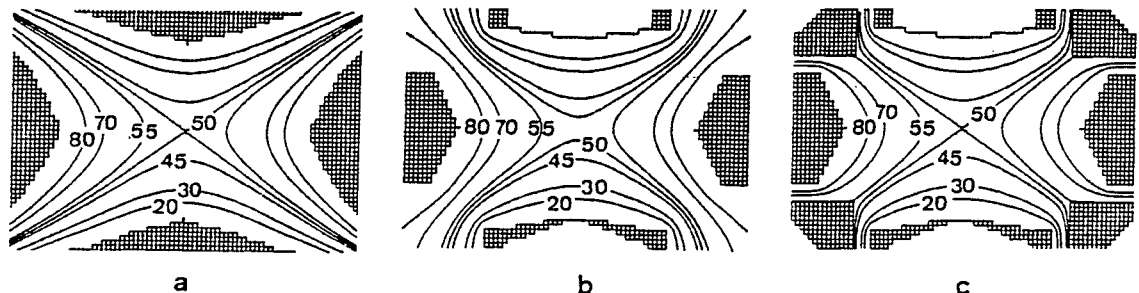


FIGURE B.I.1-4

COURBES EQUIPOTENTIELLES OBTENUES PAR SIMULATION

a. TRAPPE HYPERBOLOÏDALE

b. TRAPPE AVEC DES ELECTRODES CONIQUES (N°7)

c. TRAPPE N°7 AVEC DES ELECTRODES AUXILIAIRES

Les équipotentiels illustrés en **c** ont été obtenues pour le cas où les électrodes auxiliaires sont connectées à un potentiel intermédiaire entre la bague et les chapeaux (voir plus bas).

Les chapeaux étant connectés entre eux et mis à la masse, dans tous les cas de figure, la distribution du potentiel varie entre zéro sur les chapeaux et 100% sur la bague.

On constate que non seulement la structure qui comporte des électrodes auxiliaires est moins ouverte à la pénétration des champs parasites, mais qu'on peut aussi obtenir au centre de la trappe **une** distribution de potentiel qui se rapproche le plus du cas idéal.

La distribution (**c**), où les équipotentiels de 50% se croisent au centre de la trappe, comme dans le cas idéal, est obtenue quand les électrodes auxiliaires sont polarisées avec une tension qui représente 54% de celle appliquée sur la bague.

Au cours des expériences, sauf exception, la tension de polarisation des auxiliaires a été maintenue à 50% de la tension sur la bague.

Les simulations pour ces deux cas extrêmes sont présentés en figure B.I.1-4, **a**: la distribution de potentiel quand les électrodes auxiliaires sont connectées aux chapeaux et **b**: la situation quand elles se trouvent connectées à la bague.

Les figures (**c**) et (**d**) sont des représentations tridimensionnelles de la distribution du potentiel au voisinage du plan radial de la trappe.

Si on compare les formes des cols de potentiel (**c**) et (**d**) obtenus dans les deux cas, on constate l'existence d'un col relativement plus profond dans le cas (**c**) où les auxiliaires sont connectées au chapeaux.

Ces effets sont mis en évidence respectivement sur les figures (**e**) et (**f**), par les trajectoires décrites par un ion d'or d'énergie 0,5 eV, lancé au niveau du chapeau inférieur, sous un angle de 20°. (Sur le tracé des trajectoires on peut remarquer des oscillations très fines, qui correspondent à l'effet du micro-mouvement).

En dehors de leur différence en profondeur, les cols présentent une différence de largeur. Le second, (**d**), est plus étalé sur la direction de l'axe z . Des simulations ont montré que pour des ions introduits dans la trappe en direction z , un col plus large va s'accommoder avec des faisceaux d'ions ayant une divergence angulaire plus élevée. Par contre, un col de type (**c**) où le gradient du champ est plus fort, peut être utile pour générer un puits de potentiel D_z plus profond et piéger des ions avec des énergies plus grandes.

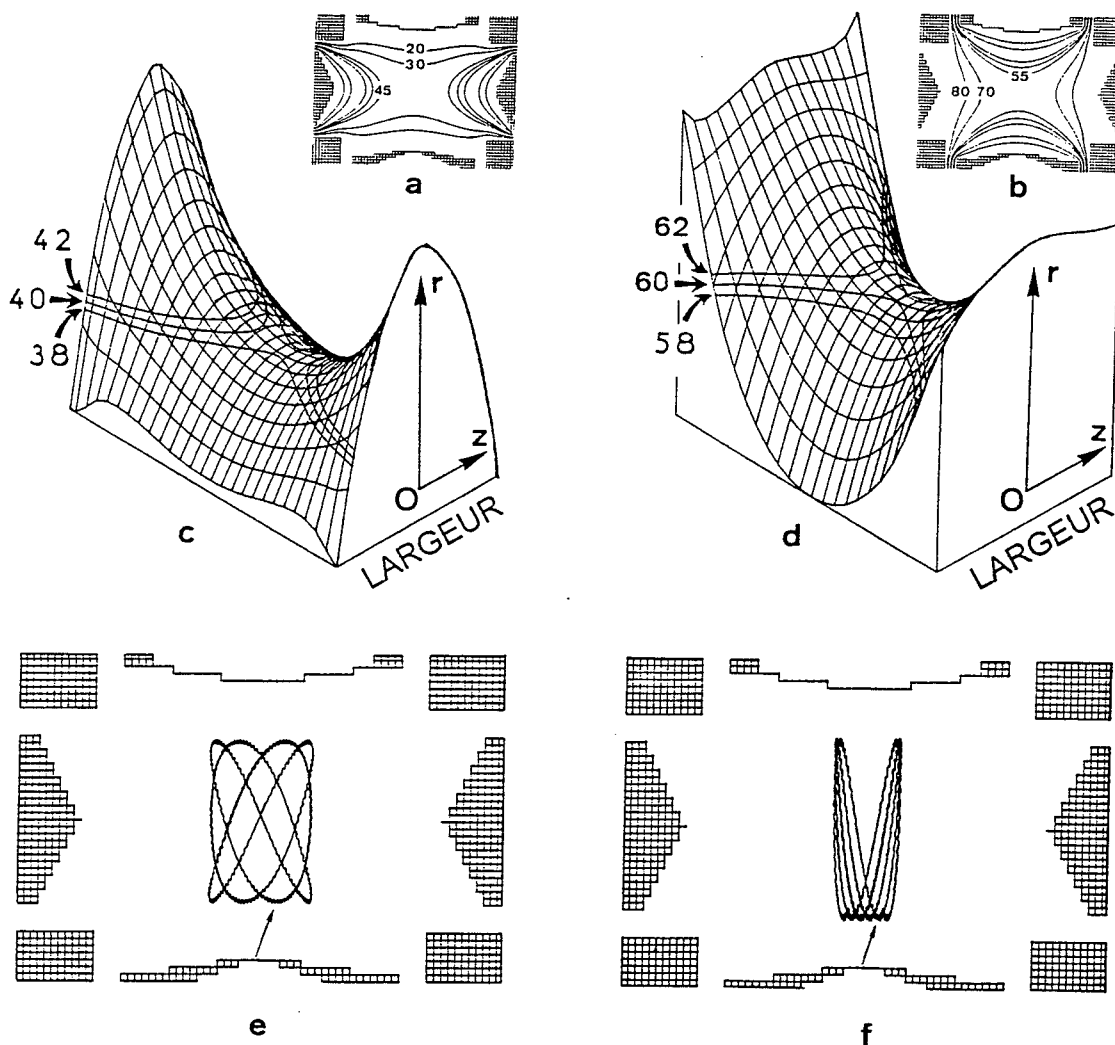


FIGURE B.I.1-5

DISTRIBUTION DU POTENTIEL DANS LA TRAPPE QUAND LES ELECTRODES AUXILIAIRES SONT CONNECTEES AUX CHAPEAUX (a, c) OU A LA BAGUE (b, d). TRAJECTOIRES D'UN ION CONFINE: AUXILIAIRES CONNECTEES RESPECTIVEMENT AUX CHAPEAUX (e) ET A LA BAGUE (f)

Les électrodes auxiliaires ont également joué un rôle d'antenne pour le couplage du générateur r.f. secondaire, qui fournissait l'énergie d'excitation lors des expériences d'absorption d'énergie résonnante. Le perçage de trous dans les électrodes auxiliaires est sans effet perceptible sur la qualité du champ quadrupolaire au centre de la trappe.

Pour des nécessités de détection (voir Chap. B.IV) un des deux chapeaux, qu'on va appeler **chapeau supérieur**, est réalisé à partir d'une grille.

Pour contrôler l'effet des imperfections apportées par cette échange, des simulations ont été faites avec des grilles constituées de "fils"

circulaires concentriques. Le logiciel Simion ne peut pas simuler des grilles ayant une trame. Toutes les simulations en trois dimensions sont faites avec des électrodes qui possèdent une symétrie de révolution. L'effet, simulé de cette manière, est négligeable.

B.I.2. REALISATION DE LA TRAPPE

Les dimensions des trappes peuvent varier, en fonction de leur utilisation, sur une plage relative de 1 à 500. Des trappes avec $r_0 = 300 \mu\text{m}$ ont été utilisées pour le piégeage d'un ou quelques ions (Wineland *et al* 1987). A l'autre bout de l'échelle, pour des raisons de démonstration, des trappes de plusieurs dizaines de cm ont été mises en oeuvre pour le piégeage de grains d'acryl électrisés. (Vedel et Vedel dans March 1992).

Les dimensions de la trappe que nous avons construite, $r_0 = 1,25 \text{ cm}$ et $z_0 = 0,88 \text{ cm}$ tiennent compte des exigences scientifiques et des limites instrumentales.

Pour l'étude des propriétés liées au comportement collectif des ions (température et taille du nuage) les paramètres à considérer sont:

- en ce qui concerne la détection, le rapport entre l'angle solide vu du centre de la trappe à travers le chapeau supérieur et les dimensions des multiplicateurs d'électrons disponibles sur le marché (voir Chap. B.IV.2).

- en ce qui concerne le pilotage de la trappe, la relation entre la profondeur du puits de potentiel et la possibilité de générer un signal *sans harmoniques*, à une fréquence de l'ordre de 0,5 MHz et une amplitude de l'ordre de 1 kV et de le bloquer, *sans oscillations d'amortissement*, sur une phase donnée (voir Chap. B.V.1).

Pour l'étude des propriétés des ions individuels (spectroscopie de photodétachement - mesures de section efficace) il est utile que le rapport entre la taille du faisceau laser (0,5 à 1 mm) et la taille du nuage d'ions soit petit (voir C.III).

Les autres éléments qui ont été pris en considération sont:

- le diamètre du canon à électrons pour la création d'ions (10 mm)
- la facilité de montage/démontage
- les besoins de pompage et d'introduction d'un gaz

La figure B.I.2-1 présente le schéma de la trappe montée avec un canon à électrons à cathode oxyde.

Les matériaux utilisés, acier inox Ni-Cr, molybdène, verre, céramique, sont non magnétiques, résistants à l'agression chimique, et possèdent des taux de dégazage très bas.

Le chapeau inférieur, la bague, et les électrodes auxiliaires ont été usinés dans du molybdène. Le chapeau supérieur, en grille tissée (en fil de tungstène doré avec un diamètre de 0,025 mm, sur un pas de 0,25 mm) a été moulé sur un profil pour obtenir une forme aussi proche que possible de celle

du chapeau inférieur.

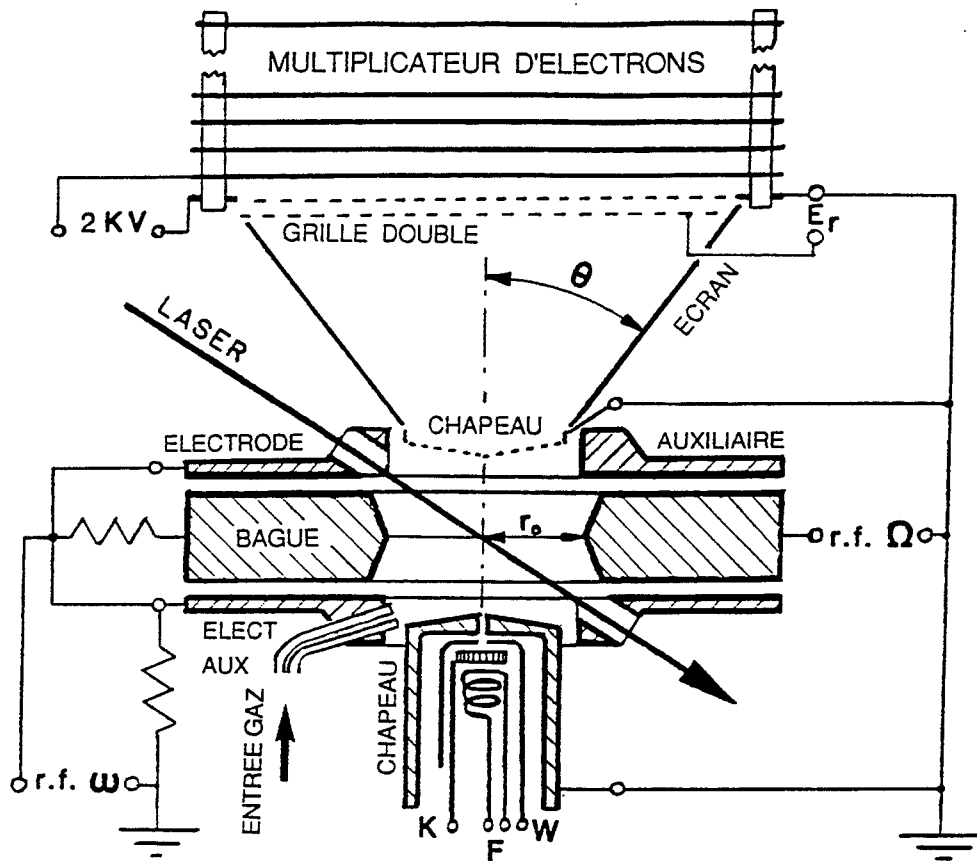


FIGURE B.I.2-1

SCHEMA GENERAL DE LA TRAPPE

Dans le chapeau inférieur se trouve logé soit un canon à électrons à oxyde (voir Fig. B.III.1-1) soit un canon à électrons à filament chaud (voir Fig. B.III.1-2).

Dans la version à création d'ions par ablation laser, le canon à électrons est enlevé et une feuille d'or (épaisseur 0,4 mm) qui épouse la forme du chapeau est incrustée sur son sommet. (Fig. B.III.2-2). Le faisceau du laser de création passe entre le chapeau supérieur et la bague, à travers un trou percé dans l'électrode auxiliaire adjacente au chapeau supérieur.

Le multiplicateur d'électrons, dont la première dynode se trouve à une distance de 45 mm du centre de la trappe, est placé d'une façon telle que sa surface active (diamètre de 56 mm) est entièrement vue du centre de la trappe à travers les limites du chapeau supérieur.

Devant la première dynode se trouve un jeu de 3 grilles espacées de 2,5 mm. Les trois grilles, ainsi qu'un écran en forme de tronc de cône qui

limite l'espace entre le chapeau supérieur et la première de ces grilles, peuvent être polarisées indépendamment. Dans le but de limiter au maximum les effets des champs parasites, l'ensemble multiplicateur-grilles est entouré par un écran cylindrique.

Le centre de la trappe peut être traversé par un faisceau optique qui passe entre les chapeaux et la bague. Des trous sont pratiqués dans les électrodes auxiliaires pour laisser le libre passage à ce faisceau, qui est le faisceau du laser de photodétachement.

Pour faciliter le montage et l'ajustage des éléments d'optique sur la table, l'axe horizontal du montage expérimental est déterminé par ce faisceau. Cela impose une inclinaison de 36° de l'axe Oz de la trappe et de l'ensemble multiplicateur-grilles par rapport à la verticale.

B.II ENVIRONNEMENT.

B.II.1 ENCEINTES. VIDE.

Le calcul de la densité maximale théorique d'ions piégés dans une trappe (limitée par la charge d'espace) fournit des valeurs de l'ordre de 10^6 à 10^7 ions·cm⁻³. En prenant aussi en considération l'extrême fragilité des ions négatifs vis à vis du détachement collisionnel, il est nécessaire que l'environnement dans lequel ces ions vont évoluer soit au moins dix fois moins dense. Il est donc utile, de se placer dans des conditions d'ultravide.

La réalisation du système ultravide dans lequel fonctionne la trappe a requis le choix de matériaux, de pompes et d'instruments de mesure pour des pressions dans le domaine de 10^{-11} torr (10^{-9} Pa). Dans ce domaine, le pompage doit prendre en charge essentiellement le dégazage des parois et des surfaces intérieures. Si on suppose que la pénétration des gaz de l'extérieur est nulle, le rôle du système de pompage est d'éliminer les molécules de gaz désorbées des parois ou diffusées vers la surface de l'acier. Cette charge à pomper (terme Q de l'équation B.II.1-2) est donnée par le produit de la surface et du taux de dégazage.

L'acier inoxydable, par ses propriétés mécaniques, sa résistance à la corrosion et sa capacité d'être soudé à l'arc, est le matériau de choix pour la fabrication des enceintes pour ultravide. De même, il supporte l'étuvage à des températures élevées. (Adams 1983)

La contribution des gaz relâchés par désorption (dégazage en surface) sera rapidement réduite par un étuvage *in situ* à des températures supérieures à 250 °C. Il reste que l'acier inoxydable industriel contient de l'hydrogène et des hydrocarbures qui vont continuer à diffuser (dégazage en volume) à un taux supérieur à 10^{-12} torr·l·s⁻¹·cm⁻². Des traitements par recuisson sous vide à 950 °C dans des fours spéciaux peuvent réduire ce taux à 10^{-14} torr·l·s⁻¹·cm⁻². (Benvenuti 1988)

L'enceinte utilisée dans cette expérience a été construite en acier austénitique inoxydable Cr-Ni (nuance NS 22 S) industriel .

A des pressions inférieures à 10^{-3} torr, après le pompage de l'air, la source principale de gaz devient la désorption. On définit le temps τ comme la durée moyenne pendant laquelle une molécule reste adsorbée sur une paroi.

L'équation (B.II.1-1), connue sous le nom de relation de Frenkel,

$$(B.II.1-1) \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$$

montre la dépendance du temps τ en fonction de l'énergie d'adsorption E et de la température T .

Les énergies de liaison entre les molécules de gaz et les parois varient en fonction du type de liaison. Dans le cas d'une adsorption physique, la chaleur d'adsorption augmente avec le point d'ébullition du gaz adsorbé (de $0,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'hélium, jusqu'à $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le monoxyde de carbone). Si le gaz est fixé par un processus de chimisorption, l'énergie de liaison est comprise entre 10^2 et $10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. La constante τ_0 , associée à la période d'oscillation des atomes en surface, est de l'ordre de 10^{-13} s .

Le Tableau B.II.1-1 présente les temps moyens de dégazage calculés pour les quatre formes différentes de chimisorption du CO constatées expérimentalement sur de l'acier inox 316 (Mathewson 1987).

(secondes)

E en kJ/mol	T °C		
	200	300	400
97	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$
165	$1,2 \cdot 10^5$	$8,6 \cdot 10^1$	$5,2 \cdot 10^1$
195	$1,9 \cdot 10^8$	$3,7 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^1$
270	$6,4 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{11}$	$8,8 \cdot 10^7$

TABLEAU B.II.1-1

A la température ordinaire et pour une énergie de $195 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le temps τ est de quelques 10^{11} siècles (Weston 1985).

Le système d'étuvage *in situ*, basé sur des radiateurs externes, assure un dégazage en surface rapide et efficace à une température de 450 °C . Ce même système permet aussi une augmentation significative du taux de diffusion des gaz pris dans la masse du métal et, par conséquent, une réduction du temps de dégazage en volume.

Après l'évacuation de l'air qui se trouve initialement dans l'enceinte, la pression P , à l'intérieur du système, est donnée par:

$$(B.II.1-2) \quad P = \frac{Q}{S} + P_0$$

où Q est le volume de gaz qui pénètre dans le système (par des fuites, par perméation, ou par dégazage); S et P_0 étant respectivement le débit volumique (vitesse) de pompage et la pression limite de la pompe.

Chaque type de pompe présente des vitesses de pompage caractéristiques qui dépendent des propriétés physiques ou chimiques du gaz à pomper. Si la dépendance est pratiquement négligeable pour les pompes à compression (à diffusion ou turbo-moléculaires), elle devient un facteur déterminant dans le choix des pompes à sorption (cryo-pompes, pompes ioniques ou à sublimation).

Les pompes qui emploient un fluide comme agent de pompage (pompes à diffusion) ou comme lubrifiant (pompes turbo-moléculaires) et dont la pression limite sera évidemment la tension de vapeur même de ce fluide, sont impropres à des pressions inférieures à 10^{-8} Pa.

Une combinaison de deux pompes: une ionique et l'autre à sublimation de titane peut assurer le pompage très efficace de la majorité des gaz, sauf les gaz rares. Pour pallier cet inconvénient, on peut équiper la pompe ionique d'éléments de pompage du type dit "gaz rare". Dans ce cas, les atomes des gaz rares lourds sont enfouis sous des couches de tantale, titane et zirconium provenant des bandelettes insérées dans les cathodes de ces éléments de pompage spéciaux.

La pompe que nous utilisons a été équipée de ce type d'éléments de pompage. Néanmoins, le pompage des gaz rares reste peu efficace et conduit à des phénomènes d'instabilité. Lors des essais de piégeage avec des ions d' Ar^+ de brusques remontées de pression, connues sous le nom de "cycles d'argon", se produisaient.

L'enceinte est pompée par un système (ISA Riber PEG 1000 S) qui combine une pompe ionique et une pompe à sublimation de titane sous la même enveloppe. La charge Q (pour une aire totale de $2,5 \text{ dm}^2$ et un taux moyen de dégazage de $10^{-12} \text{ torr}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) a été estimée à $2,5\cdot 10^{-9} \text{ torr}\cdot\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$. La partie pompe ionique, avec une vitesse de pompage de $60 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$, agissant sur cette charge, assure théoriquement une pression de $4\cdot 10^{-11} \text{ torr}$. Le complément de $600 \text{ l}\cdot\text{s}^{-1}$ apporté par la sublimation de titane est essentiel dans le pompage des gaz actifs (oxygène, azote, hydrogène, etc.).

Au démarrage, l'enceinte est vidée jusqu'à $5\cdot 10^{-3} \text{ torr}$ (pression d'amorçage de la pompe ionique) à l'aide d'une pompe à sorption utilisant un tamis moléculaire du type zéolite. On évite ainsi toute contamination provenant d'une pompe primaire à fluide.

Les mesures de pression sont faites avec une jauge nue Bayard-Alpert, équipée d'un filament simple en tungstène thorié (Granville-Philips).

B.II.2 INTRODUCTION D'UN GAZ

Au cours de l'expérience, pour la création de certains ions (B.III.1) ou pour des essais de refroidissement à l'aide d'un gaz tampon, l'introduction contrôlée de gaz a été nécessaire. Les problèmes évidents que pose l'introduction d'un gaz dans une enceinte sous ultravide limitent le choix à deux types de dispositifs: les fuites contrôlables et les microvannes.

Les fuites contrôlables sont des dispositifs convenant à l'introduction en régime continu d'un très faible débit de gaz. Le contrôle du débit est fait par la variation de la dilatation thermique d'un orifice. Ce sont des instruments robustes, fiables, mais ne se prêtant pas à l'utilisation en régime pulsé.

Les ions négatifs, dont certains sont créés à partir d'un gaz, sont des édifices d'une fragilité telle qu'ils sont détruits par des collisions avec les molécules de leur gaz d'origine (Blumberg 1979). Dans ce cas, la solution est d'introduire par impulsion de petites bouffées de gaz lors de la création et de pomper rapidement l'excès.

Les microvannes pulsées avec mécanisme piézoélectrique ont des temps de réaction inférieurs à 0,1 ms. Pour réaliser localement, au centre de la trappe, une densité suffisante de gaz, il est nécessaire que le volume mort de la microvanne soit extrêmement réduit. Des modifications apportées à une microvanne commerciale nous avaient permis de réduire son volume mort et d'étendre son domaine d'utilisation à des gaz corrosifs (Marinescu 1990). Pour exploiter au mieux leurs performances - impulsions brèves de micro-volumes de gaz - les microvannes doivent rester couplées directement à l'enceinte. Cela pose le problème de la détérioration du système de fermeture ainsi que du translateur piézoélectrique pendant les opérations d'étuvage.

Ces besoins nous ont amenés à concevoir et construire une microvanne entièrement métallique étuvable (Marescaux 1994).

Les systèmes de fermeture utilisés jusqu'à présent emploient en général des élastomères dont les résistances thermique et chimique sont faibles. Un montage qui emploie comme clapet une bille en rubis fermant sur un siège en acier inoxydable (COGEMA) réclame des exigences d'usinage et d'alignement très rigoureuses.

La solution adoptée, d'un abord plus simple, est de former le clapet d'après le siège. Le clapet est constitué par une garniture en or (épaisseur 0,4 mm) qui a été fortement pressée contre le siège (constitué par l'embout poli d'un tube capillaire en acier inoxydable), pour prendre son empreinte.

Le principe de fonctionnement de cette microvanne, présenté à la figure

B.II.2-1, permet l'étuvage à des températures très élevées. Accidentellement, la microvanne a été étuvée à 480 °C pendant deux jours sans aucun dommage.

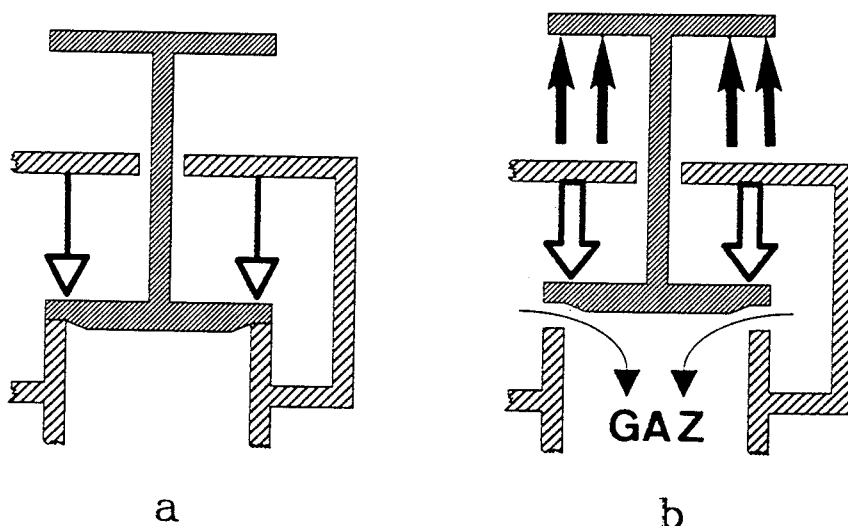


FIGURE B.II.2-1

PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA MICROVANNE

(a) LA VANNE EST MAINTENUE EN POSITION FERMÉE PAR DES RESSORTS

(b) LA CALE PIEZOELECTRIQUE AGIT POUR OUVRIR LA VANNE

La vanne est normalement fermée par des ressorts qui pressent le clapet contre le siège (Fig. B.II.2-1a). Dans ces conditions, la cale piézoélectrique ne joue aucun rôle et peut être enlevée si la température d'étuvage risque de l'endommager (dépassement du point de Curie, fonte des soudures, dégradation thermique des colles et vernis). Après l'étuvage et sa remise en place, la cale piézoélectrique est excitée en expansion et agit sur le clapet par un simple mouvement de traction (Fig. B.II.2-1b) L'amplitude de ce mouvement, contrôlée par la tension de polarisation, détermine le débit de gaz.

Le schéma éclaté de la microvanne est présenté en Fig. B.II.2-2. L'emploi de raccords standard pour chromatographie (Swagelok, Valco, Waters) dans la construction du dispositif, confère une plus grande souplesse d'utilisation.

Le corps (1) de la microvanne a été construit en soudant un té Valco 1/16" sur une plaque de base. Cet ensemble a été percé pour permettre le passage du piston (6). Un petit disque d'or (Φ 2 mm, ep. 0,4 mm) jouant le rôle de clapet (5) se trouve incrusté au bout du piston. Dans les trois branches du té sont raccordés des tubes capillaires en acier inox qui servent respectivement d'entrée (3), de purge (4) et de sortie du gaz (2). Le bout du tube de sortie est poli et joue le rôle de siège. Lors du montage, on pousse

ce tube jusqu'à ce qu'il touche le clapet en or et on le serre fermement dans son raccord. Le diamètre intérieur de ce tube est de 0,18 mm. Le raccord standard facilite le changement avec des tubes d'autres diamètres ce qui permet le choix d'autres domaines de débit.

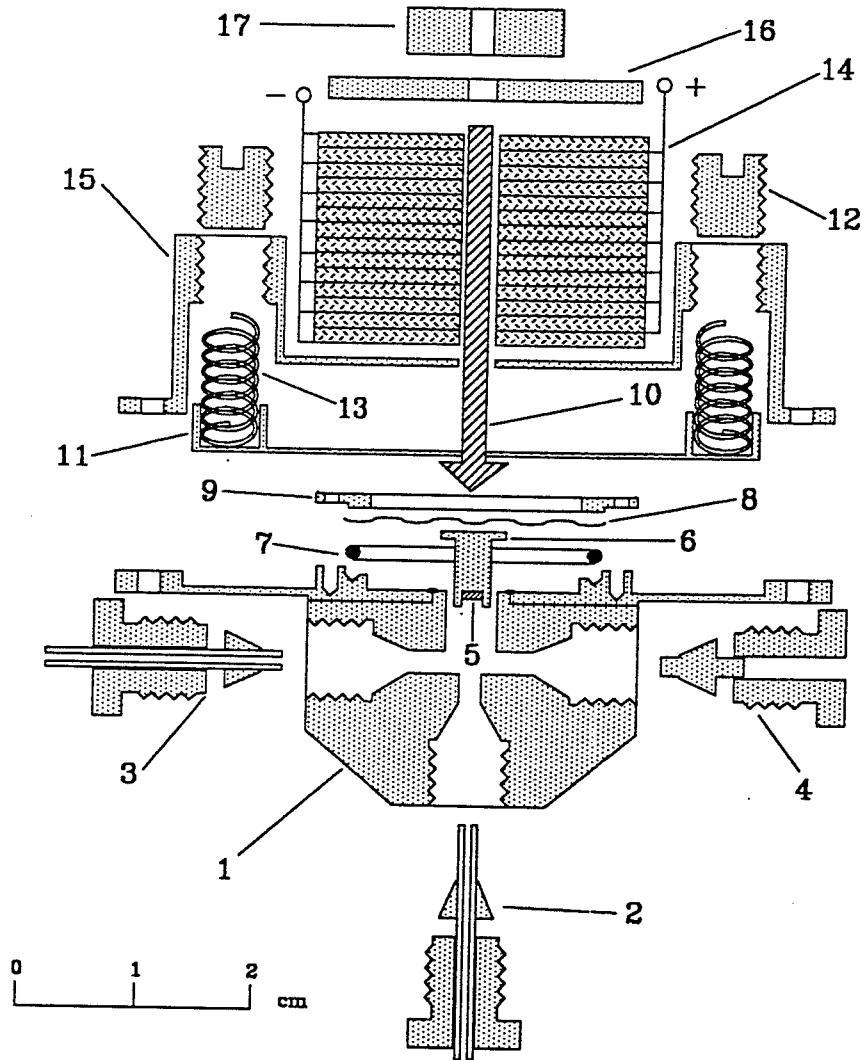


FIGURE B.II.2-2

- (1) CORPS DE LA MICROVANNE, (2) SIEGE, (3) ENTREE DU GAZ, (4) PURGE, (5) CLAPET EN OR, (6) PISTON, (7) JOINT EN OR, (8) MEMBRANE INOX, (9) BRIDE, (10) TIGE, (11) PLAQUE DE PRETENSION, (12) VIS DE PRETENSION (13) RESSORT, (14) EMPILEMENT DE CALES PIEZOELECTRIQUES, (15) BLOC DE SERRAGE, (16) RONDELLE, (17) ECROU MOLETTE

La partie interne de la vanne est séparée de l'atmosphère par une membrane élastique en inox (8) au centre de laquelle est soudé le piston. Cette membrane accomplit en même temps la fonction de ressort de rappel. Un joint en or (7) serré par la bride (9) assure l'étanchéité.

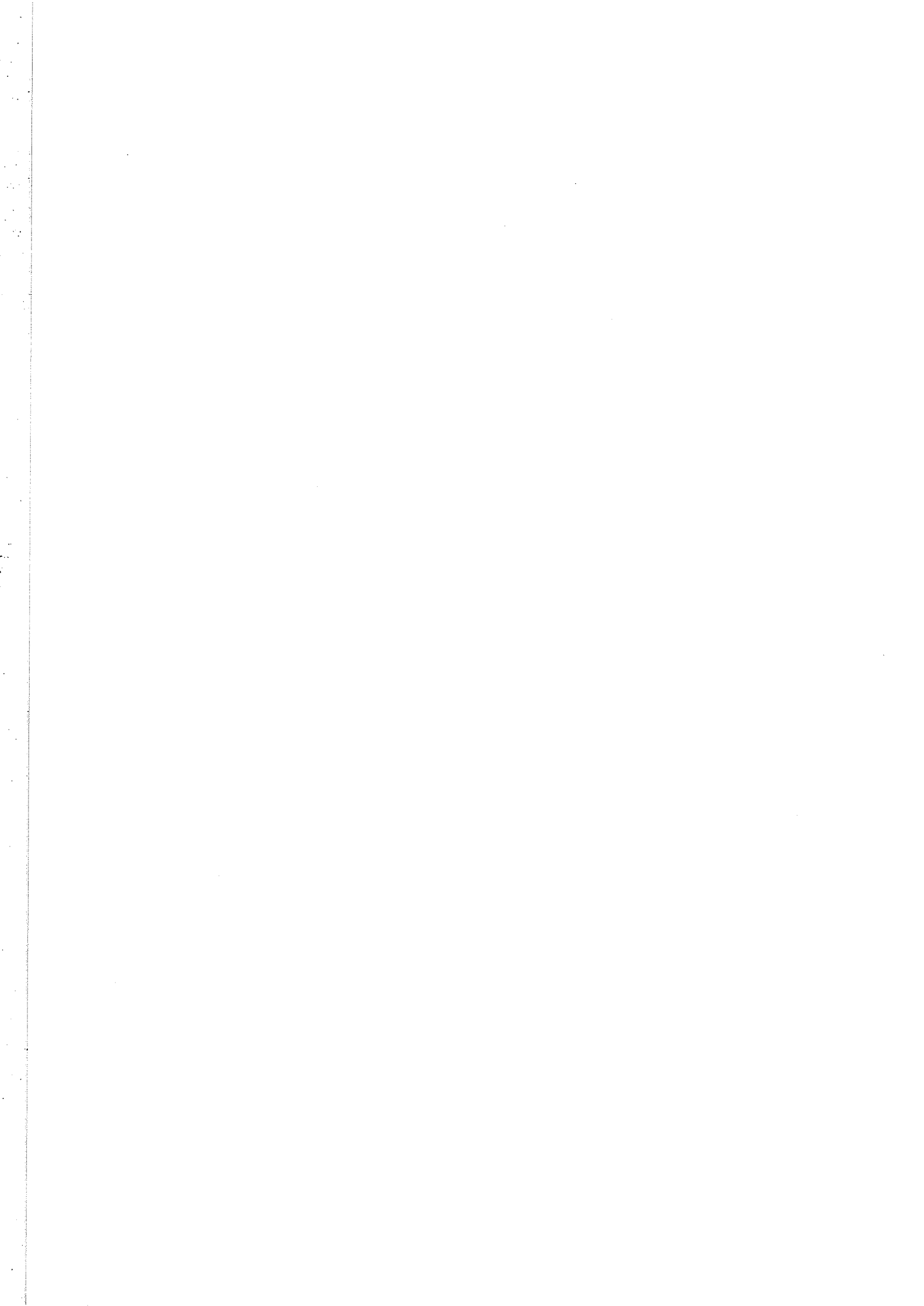
Le clapet est poussé contre le siège par la pointe d'une tige (10)

agissant sur le piston. La force avec laquelle la tige exerce cette pression est distribuée entre une plaque de tension (11) et le bloc de serrage (15). La force de serrage est contrôlée à l'aide de 8 ressorts (13) comprimés par 8 vis de tension (12). Avant la première utilisation, pour former l'empreinte du siège sur le clapet, les 8 vis sont serrées à fond avec une force comprise entre 100 et 200 daN. Une force trop élevée peut endommager le siège ou percer le clapet. Ultérieurement, pour le maintien de la vanne en position fermée une force de l'ordre de 10-20 daN sera suffisante. Dans ces conditions, le taux de fuite pour He mesuré avec un détecteur par spectrométrie de masse est inférieur à $1 \cdot 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

L'ouverture de la vanne se fait en exerçant une traction sur la tige (10). L'action est accomplie par le translateur piézoélectrique (14) qui prend appui sur le bloc de serrage. La tige (10) qui traverse l'empilement de cales piézoélectriques (10) bloque ce translateur contre le bloc de serrage (15) par l'intermédiaire d'une rondelle (16) et d'un écrou moleté (17).

Le translateur piézoélectrique couramment utilisé est un empilement de 10 cales (Φ 20 mm, épaisseur 2 mm) en P 4-68 (titanate-zirconate de plomb produit par Quartz et Silice - Nemours). En général, la dilatation thermique des métaux est supérieure à celle des céramiques. Par conséquent, tout risque de fuite causé par la dilatation des différentes pièces métalliques est exclu. Toutefois, pendant le fonctionnement, une différence entre la dilatation du translateur piézocéramique et la dilatation de la tige peut mener à une diminution du débit de gaz. Pour éviter cet inconvénient, la tige a été fabriquée dans un alliage Ni-Fe (N42 GF, Imphy - La Défense) dont la dilatation thermique est proche de la piézocéramique P 4-68.

Le débit peut être contrôlé sur une plage comprise entre $2 \cdot 10^{-10}$ et $5 \cdot 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en réglant la tension de polarisation entre 0,2 et 2 kV.



B.III. CREATION D'IONS

Les ions que nous avons confinés au cours des expériences ont été créés directement à l'intérieur de la trappe, soit par impact électronique, soit par impact laser.

Des ions d'Ar⁺, Xe⁺, CO⁺, S⁺, CCl_x⁺ ont été créés à partir de gaz excité par le faisceau d'un canon à électrons.

Une version de canon avec la référence à la masse modulée en phase avec la r.f. est proposée. Ce type de canon apporte plus de sélectivité dans le spectre d'ions créés par collisions avec un gaz.

Des ions d'Au⁺ et Au⁻ ont été produits par impact laser à partir d'une cible solide et les effets du processus d'ablation laser sur le confinement sont discutés (voir aussi chap. C.I.3).

B.III.1. CREATION D'IONS A PARTIR D'UN GAZ PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Différents types d'ions ont été créés par bombardement électronique d'un gaz à l'aide d'un canon à électrons. Le gaz (Ar, Xe, CCl₄, COS) est introduit au centre de la trappe par l'intermédiaire de la microvanne décrite au B.II.2.

Au cours des expériences, deux types de cathodes ont été utilisés:

- Cathode à filament chaud, en fil W-Th.

Ce type de cathode, munie d'un système d'optique électrostatique, a été utilisé pour un canon que nous avons alimenté de deux manières différentes: **avec référence à la masse et avec référence flottante et modulée par la r.f.**

- Cathode à oxydes de Ba-Sr-Ca, qui équipe un canon commercial (Thomson-CSF).

Les deux types de canons à électrons ont été placés à l'intérieur du chapeau inférieur (Fig. B.I.2-1; B.III.1-2; B.III.1-4). Ils fonctionnent en impulsions et sont pilotés par les séquences d'opération de la trappe (voir chap. B.V.1).

a. Types de cathodes utilisés pour les canons à électrons.

Dans une première phase de mise au point et d'évaluation des performances de la trappe, un simple canon à oxyde a été logé dans le chapeau inférieur. Le canon, fourni par Thomson-CSF, comporte une cathode à oxyde (type T321) et un filament, montés dans une douille (Fig. B.III.1-1).

Ces canons sont issus d'une technologie destinée à la fabrication des tubes cathodiques. Dans la douille se trouve pratiqué un trou (Φ 0,5 mm) à travers lequel passe le faisceau d'électrons. Contrairement à sa destination d'origine, c'est à dire de wehnelt, la douille a été ici polarisée comme électrode extractrice.

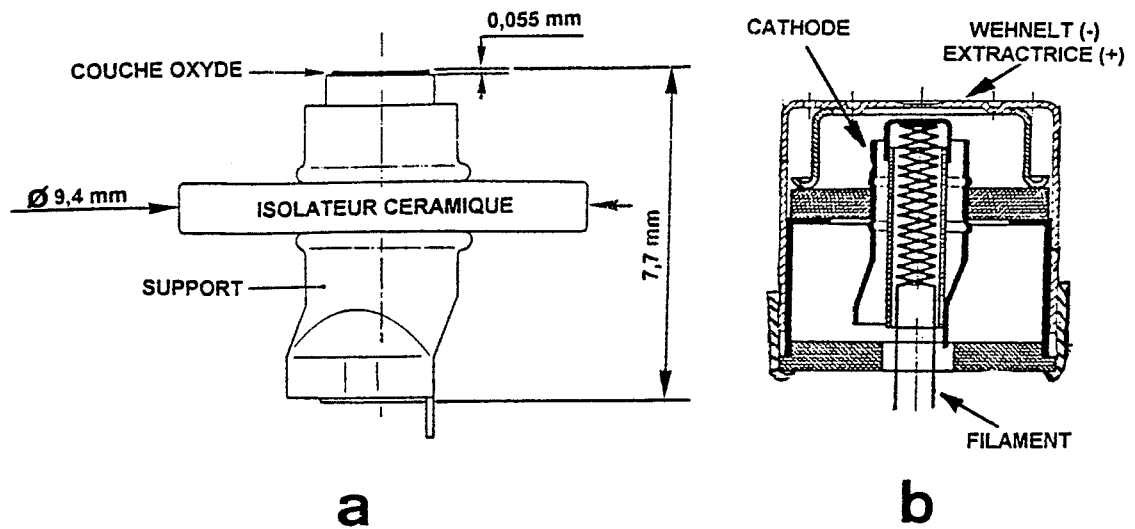


FIGURE B. III.1-1

- a. CATHODE A OXYDE TYPE T321 MONTÉE DANS SON SUPPORT
- b. CANON A CATHODE OXYDE (COUPE)

L'anode du canon est constituée par le chapeau qui se trouve à la masse.

Les cathodes à oxyde sont de bons émetteurs d'électrons, du type semi-conducteur, avec un travail d'extraction très faible (environ 1 eV). Pour la fabrication de la cathode, une surface métallique chauffée indirectement, est tout simplement enduite d'un mélange de carbonates de strontium, baryum et calcium. Derrière la cathode se trouve un filament spiralé, en fil de W-Re recouvert d'une couche isolante d'alumine. Le filament est chauffé par effet Joule (6,3 V, 300 mA). Lors de la première utilisation, la cathode est "activée" par chauffage à 1200-1300 K: les carbonates se décomposent alors en oxydes.

Les cathodes à oxyde sont limitées à l'usage avec des gaz inertes (He, Ar, Kr, Xe, N₂) ou de l'hydrogène. Elles sont très sensibles à l'empoisonnement par les gaz électronégatifs, les hydrocarbures, le carbone (agudag) et par des vapeurs métalliques (Ag, Au, Ni, Fe). Le risque d'empoisonnement diminue avec l'augmentation de la température, mais la durée

de vie est plus courte.

Nous avons utilisé le canon à cathode oxyde exclusivement pour la production d'ions d'Ar⁺.

Un deuxième canon à électrons avec une cathode chaude en fil de tungstène-thorié (W-Th) a été construit pour être utilisé avec d'autres gaz. Le choix du W-Th avec un travail d'extraction $\phi = 2,63$ eV est un bon compromis entre le tungstène ($\phi = 4,52$ eV) et l'oxyde de baryum-strontium ($\phi = 1$ eV).

Un calcul simple, basé sur l'équation de Richardson (B.III.1-1), montre que pour une densité de courant équivalente, les températures de fonctionnement des trois types de cathode sont: $T_{\text{oxyde}} = 800$ K; $T_{\text{W-Th}} = 1700$ K et $T_{\text{W}} = 2400$ K. La densité de courant est en effet donnée par la formule:

$$(B.III.1-1) \quad J_0 = AT^2 \exp\left(-\frac{11600\phi}{T}\right)$$

où J_0 est la densité de courant à potentiel d'extraction nul, A une constante, ϕ le travail d'extraction en eV (le coefficient 11600 correspond à l'inverse de la constante de Boltzmann exprimée en eV·K⁻¹) et T la température en K (Hasted 1972).

La cathode est "activée" par chauffage à 2800 K pendant 2-3 min. Des atomes de thorium diffusent alors à la surface du filament et la couvrent d'une couche monoatomique.

Un filament en forme d'épingle a été réalisé en fil de W-Th (99,4%-0,6%; $\Phi = 0,1$ mm) et monté à la place de la cathode T321, dans la douille d'un canon Thomson-CSF. Ce nouvel ensemble, complété par une lentille électrostatique simple (einzeln), a été monté à l'intérieur du chapeau inférieur (Fig. B.III.1-2).

Les lentilles de type einzeln présentent l'intérêt de pouvoir agir sur la forme du faisceau sans altérer l'énergie finale des électrons. Les éléments extrêmes (E_2 et E_4) se trouvent, en général, au même potentiel que l'anode du canon (masse). Une polarisation positive ou négative est appliquée sur l'électrode centrale (E_3). L'effet du champ sur les énergies des électrons entre la première électrode (E_2) et l'électrode centrale (E_3), sera annulé sur la deuxième moitié du parcours, entre l'électrode centrale et le dernier élément (E_4).

Le champ entre le premier élément et l'électrode centrale peut être accélérateur ($\Phi_L > 0$) ou décélérateur ($\Phi_L < 0$). Dans ce deuxième cas, le potentiel axial ne doit pas tomber en dessous du potentiel accélérateur du canon, sinon la lentille se comporte comme un miroir réfléchissant les électrons. En choisissant une tension de polarisation convenable, proche du

point de transition lentille-miroir, on peut utiliser la lentille comme un filtre passe-haut, qui ne laisse passer que les électrons ayant une énergie supérieure au seuil. Cela permet d'extraire un faisceau d'électrons d'une bonne "monochromaticité" (Hawkes et Kasper 1989). Mais cette possibilité perd tout son intérêt dans notre cas où la cible se trouve placée dans un potentiel oscillant.

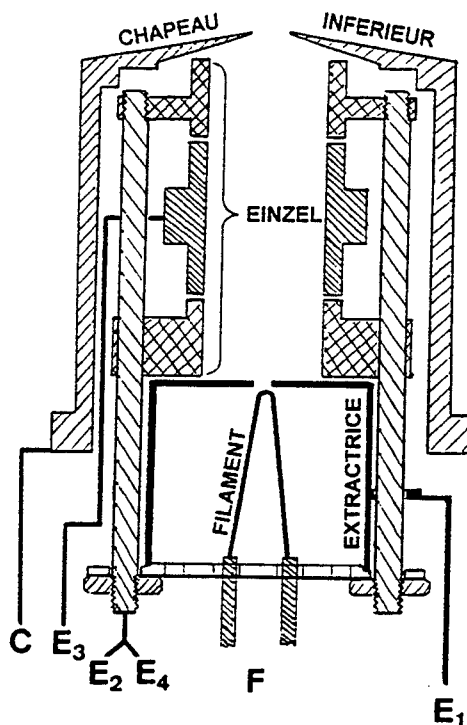


FIGURE B.III.1-2

CANON A FILAMENT CHAUD ET LENTILLE EINZEL MONTE DANS LE CHAPEAU INFERIEUR

Ce canon a été utilisé sans risque d'empoisonnement pour la production d'ions à partir de gaz aussi bien inertes, Ar et Xe, que réactifs, CCl_4 et COS. Les signaux obtenus pour des ions d' Ar^+ , produits par canon à cathode oxyde ou à cathode W-Th, sont identiques.

Pour que les électrons puissent pénétrer dans la trappe, polarisée en r.f. entre $+V_0$ et $-V_0$, les deux canons - à oxyde et à filament W-Th - ont été polarisés par rapport au chapeau (la masse) à un potentiel continu, légèrement inférieur à $-V_0$. Par conséquent, le spectre en énergie des électrons est aussi large que l'amplitude de la r.f.

b. Canon à électrons avec référence flottante et modulée par la r.f.

L'évolution temporelle du champ électrique à l'intérieur d'une trappe r.f. rend impossible l'utilisation d'électrons libres de faible énergie (fournis éventuellement par un canon à électrons).

La variation temporelle de l'énergie des électrons frappant une cible à l'intérieur de la trappe peut être limitée si la vitesse des électrons pénétrant dans la trappe est modulée afin de compenser la variation temporelle et spatiale du champ à l'intérieur de la trappe.

Les électrons tirés par un **canon ordinaire**, avec référence fixe, arrivent à la frontière de la trappe avec leur énergie initiale. Une fois entrés dans la trappe, ces électrons sont, en général, accélérés par le champ instantané, d'où une variation de leur énergie, en phase avec la r.f., sur une large plage.

Le **canon à référence modulée** peut être piloté de manière à ce que les électrons arrivant à un point donné à l'intérieur de la trappe, possèdent une vitesse donnée.

Les électrons envoyés par le **canon à référence modulée**, se présentent aux limites de la trappe avec une énergie variable (en général un surplus par rapport à leur énergie initiale). La vitesse de ces électrons est modulée en phase avec la r.f. de telle façon qu'après décélération dans le champ de la trappe, leur énergie au centre de la trappe soit constante pendant toute la durée de fonctionnement du canon.

Il est vraisemblable que les ions ayant le plus de chance d'être piégés sont ceux créés au centre de la trappe. Nous avons pris en considération une région, au centre de la trappe, dont la hauteur est égale à la moitié de la trappe. Donc les limites de cette région dans la direction du faisceau d'électrons (axiale) sont $\pm 0,5z_0$.

Le canon à électrons et son électronique de polarisation sont portés à un potentiel flottant, V_{REF} , en phase avec la r.f. (voir schéma électronique général B.V.1-1 et F.I.1-1). La composante U_0 du potentiel de confinement, petite et continue, peut être compensée facilement. L'amplitude du potentiel V_{REF} est une fraction du potentiel V appliqué sur la bague:

$$(B.III.1-2) \quad V_{REF} = C_{REF} \cdot V \quad \text{où } V = V_0 \cos \Omega t$$

Si $C_{REF} = 0$ on se retrouve dans la situation du canon non modulé, avec la référence à la masse. Dans ce cas, l'énergie d'un électron au centre de la trappe sera égale à son énergie initiale, E_0 , seulement s'il pénètre dans la

trappe pendant le très bref intervalle de temps où le potentiel r.f. est proche de zéro. (Le temps de vol d'un électron d'énergie initiale égale à 5,5 eV qui traverse la trappe est quelque 100 fois inférieur à la période du champ r.f. quand la fréquence de confinement est de 400 kHz).

En revanche, si l'électron pénètre lorsque le potentiel r.f. est maximal (dans notre cas $V_0 = 70$ volts), son énergie cinétique, E_f , au centre de la trappe sera de 40,5 eV.

L'énergie de l'électron au centre d'une trappe hyperbolique parfaite est donnée par:

$$(B.III.1-3) \quad E_f = E_0 + eV_0 \cos \Omega t \left(\frac{1}{2} - C_{REF} \right)$$

Pour des trappes de type Beatty où les équipotentielles de 50% ne se croisent pas au centre cette relation n'est plus valable. Par conséquent, les vitesses instantanées d'un électron, sur un parcours $[-0,5z_0, +0,5z_0]$ à travers notre trappe, polarisée avec V , quand le potentiel de référence du canon est porté à V_{REF} , ont été calculées à l'aide du programme de simulation SIMION 5.0.

Dans l'exemple de simulation présenté, les électrodes auxiliaires (voir Chap. B.I.1) sont polarisées à un potentiel qui représente 54% de la valeur appliquée sur la bague.

La figure B.III.1.-3 présente la variation de l'énergie cinétique, correspondant aux vitesses instantanées sur le parcours $[-0,5z_0, +0,5z_0]$, des électrons injectés dans la trappe en direction axiale.

Les valeurs portées sur la figure (courbes en forme de U) sont relatives à un électron d'énergie initiale $E_0 = 5,5$ eV, qui pénètre dans la trappe au moment le plus défavorable, quand l'amplitude de la r.f. se trouve à la limite de son excursion négative ($\cos \Omega t = -1$, $V = -V_0 = -70$ V). On a fait varier le coefficient C_{REF} entre 0,4 et 0,6.

On remarque sur la figure, qu'à partir d'un coefficient C_{REF} inférieur à approximativement 0,44, les électrons sont trop ralentis et n'arrivent plus au centre de la trappe.

En revanche, leur énergie au centre est approximativement double si $V_{REF} = 0,52V_0$, et quadruple quand le potentiel flottant atteint 60% de V_0 . Il existe des valeurs $0,48 < C_{REF} < 0,49$ pour lesquelles la différence entre l'énergie au voisinage du centre de la trappe et l'énergie à l'entrée, est minimale.

Naturellement, lorsque la tension diminue et tend vers zéro, les courbes s'aplatissent, c'est à dire les écarts entre l'énergie au centre et

l'énergie à l'entrée, se réduisent pour devenir nuls à $V = 0$.

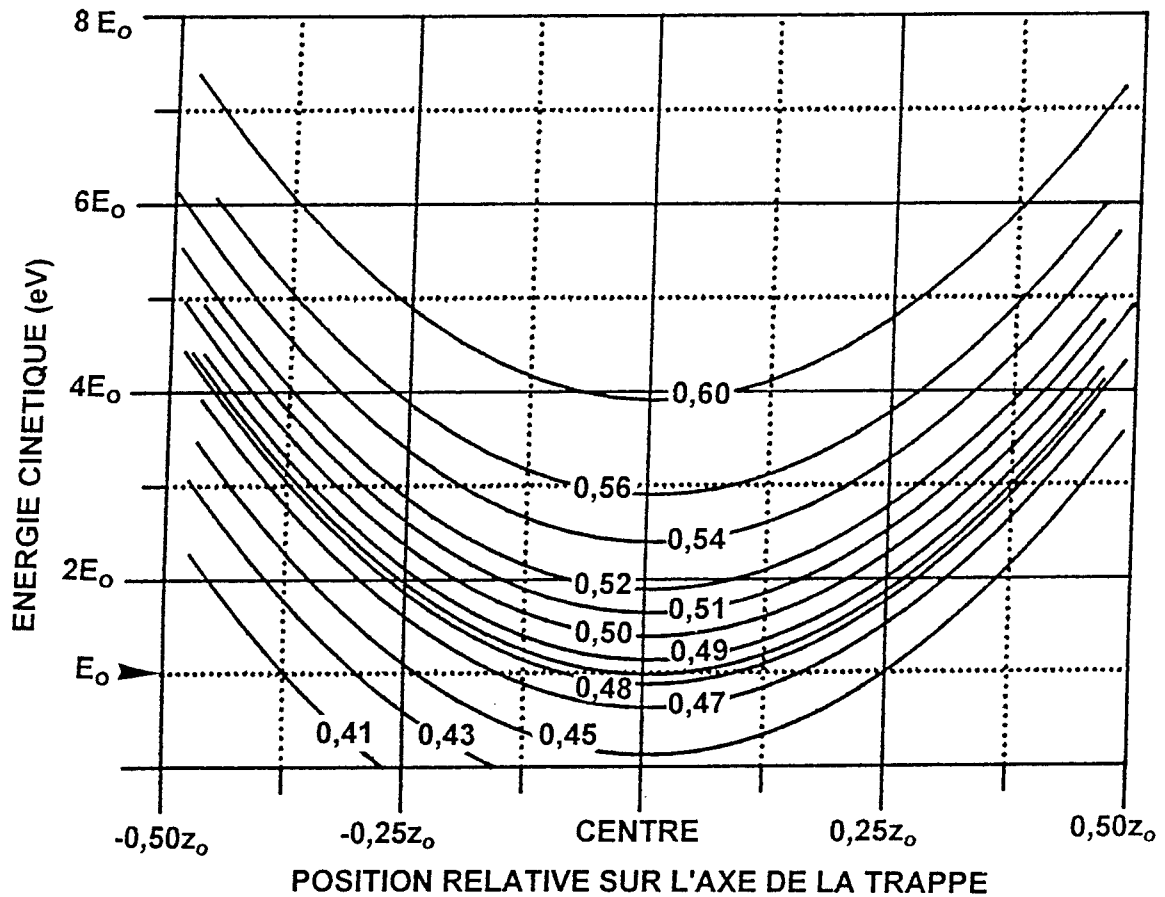


FIGURE B.III.1-3

COURBES DE VARIATION DE L'ENERGIE CINETIQUE DES ELECTRONS AU VOISINAGE DU CENTRE DE LA TRAPPE POUR DIFFERENTS VALEURS DU C_{REF}

Pour le cas où les électrodes auxiliaires, ainsi que les chapeaux, sont connectés à la masse (voir la distribution du potentiel en Fig. B.I.1-5a), la variation du champ au long de l'axe z est plus faible. Par conséquent, les courbes de la variation de l'énergie cinétique sont plus aplaties.

Pendant l'excursion de la r.f. sur l'arc positif de la sinusoïde, le potentiel V_{REF} est aussi positif. Dans ce cas, le champ entre le chapeau, qui reste toujours à la masse, et la lentille einzel est répulsif. Par conséquent, les électrons sont ralentis à l'intérieur du canon, avant qu'ils pénètrent dans la trappe. Comme l'énergie initiale des électrons n'est pas très élevée, ils seront bloqués assez rapidement à l'intérieur du canon. Dans le cas examiné ($E_0 = 5,5 \text{ eV}$; $V_0 = 70 \text{ V}$ et $C_{REF} = 0,484$), le canon est inhibé à partir de $V \geq 7$ volts. Le canon reste ouvert moins de 10% de la durée totale de

l'excursion positive de la r.f.

Les vitesses des électrons qui possèdent encore suffisamment d'énergie pour sortir du canon et pénétrer dans la trappe, augmentent sur leur parcours jusqu'au centre. Par conséquent les écarts d'énergie sont négatifs (courbes en forme de \cap).

Il est possible aussi que le canon soit inhibé durant l'évolution de l'amplitude sur l'arc négatif de la sinusoïde. Ceci peut arriver si le coefficient C_{REF} est trop bas et V_{REF} devient insuffisant pour équilibrer le champ répulsif à l'intérieur de la trappe.

La figure B.III.1-4 présente une simulation des trajectoires suivies par des électrons de même énergie, mais émis par différents points de la cathode.

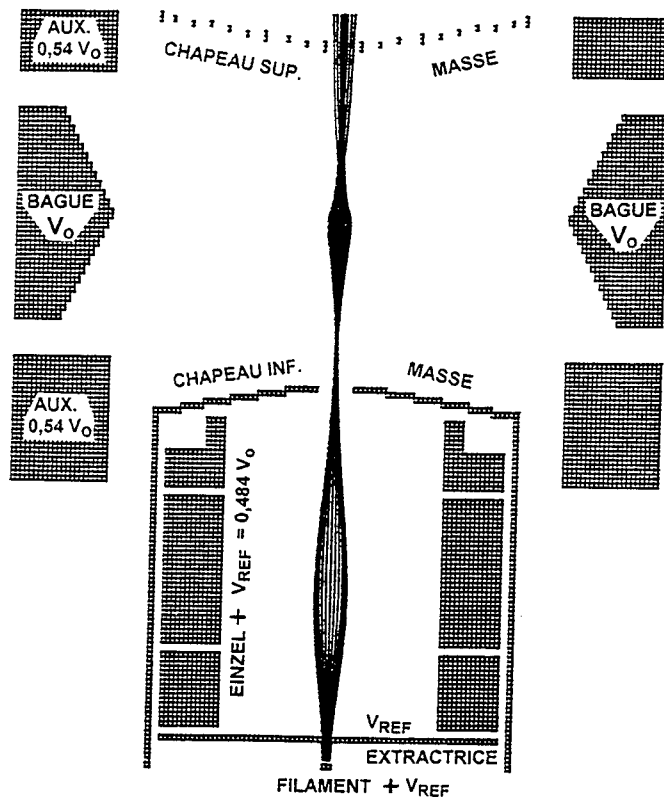


FIGURE B.III.1-4

SIMULATION DES TRAJECTOIRES D'UN FAISCEAU D'ELECTRONS PRODUIT PAR UN CANON AVEC REFERENCE MODULEE

On a constaté que, sur un rayon de $0,05r_0$ dans le plan de la bague, la vitesse axiale reste la même qu'au centre.

On peut considérer que, compte tenu de la dispersion initiale en énergie des électrons fournis par un filament chauffé, cette technique du

potentiel de référence flottant permet de maintenir la dispersion des énergies entre des limites raisonnables, dans la région la plus significative pour la création et le confinement d'ions.

c. Production sélective des ions CCl_x^+ à l'aide du canon à référence modulée.

Des résultats intéressants ont été obtenus avec ce canon dans le bombardement de CCl_4 par des électrons dont on a fait varier l'énergie initiale entre 60 et 200 eV.

Le CCl_4 (vapeurs) est introduit dans la trappe à l'aide de la microvanne, par un capillaire. La pression globale dans l'enceinte est de $5 \cdot 10^{-7}$ torr, mais la pression locale, à l'intérieur de la trappe peut être supérieure de quelques ordres de grandeur à la valeur mesurée au niveau de la jauge.

Les ions, produits après excitation pendant 8 ms, ont été confinés pendant 80 ms. A la fin de la période de confinement, les ions sont éjectés de la trappe par l'arrêt de la r.f. Les pics enregistrés: CCl_3^+ , CCl_2^+ et CCl^+ , ont été identifiés par leur temps de vol par rapport à l'ion Ar^+ (non présenté sur la figure).

La figure B.III.1-5 présente ces diagrammes de temps de vol pour diverses valeurs du potentiel de polarisation de la cathode. On remarque la possibilité de privilégier la création d'une espèce d'ions par rapport à une autre, en choisissant l'énergie des électrons.

En supprimant la modulation du canon, le pic qui correspond à la production de l'ion CCl_3^+ devient majoritaire.

Les études sur l'ionisation et la fragmentation du CCl_4 par impact électronique (Leiter *et al.* 1984; Driscoll *et al.* 1986) fournissent des rapports entre les intensités des pics qui donnent toujours l'ion CCl_3^+ comme le plus abondant. On peut penser que, dans notre cas, la trappe joue le rôle d'une cellule de réaction où les ions CCl_3^+ restent assez longtemps pour subir des réactions secondaires qui conduisent à la destruction partielle des ions de CCl_3^+ . Ces processus secondaires peuvent être le résultat des collisions (Lawson *et al.* 1973) ou du bombardement électronique des ions CCl_3^+ pendant la durée relativement grande (8 ms) de l'excitation.

Les courbes présentées dans la figure B.III.1-5 sont données à titre d'exemple de l'utilité du canon à référence flottante et ne constituent pas une étude sur l'ionisation et la fragmentation du CCl_4 par impact électronique. Des ouvrages spécialisés dans le domaine de l'ionisation

collisionnelle (Märk et Dunn 1985 pp.151-170) mettent en évidence toute une série de paramètres expérimentaux susceptibles de modifier l'allure des pics: l'intensité et la qualité du faisceau, la densité et la température du gaz, le champ d'extraction des ions et leur séparation en temps de vol.

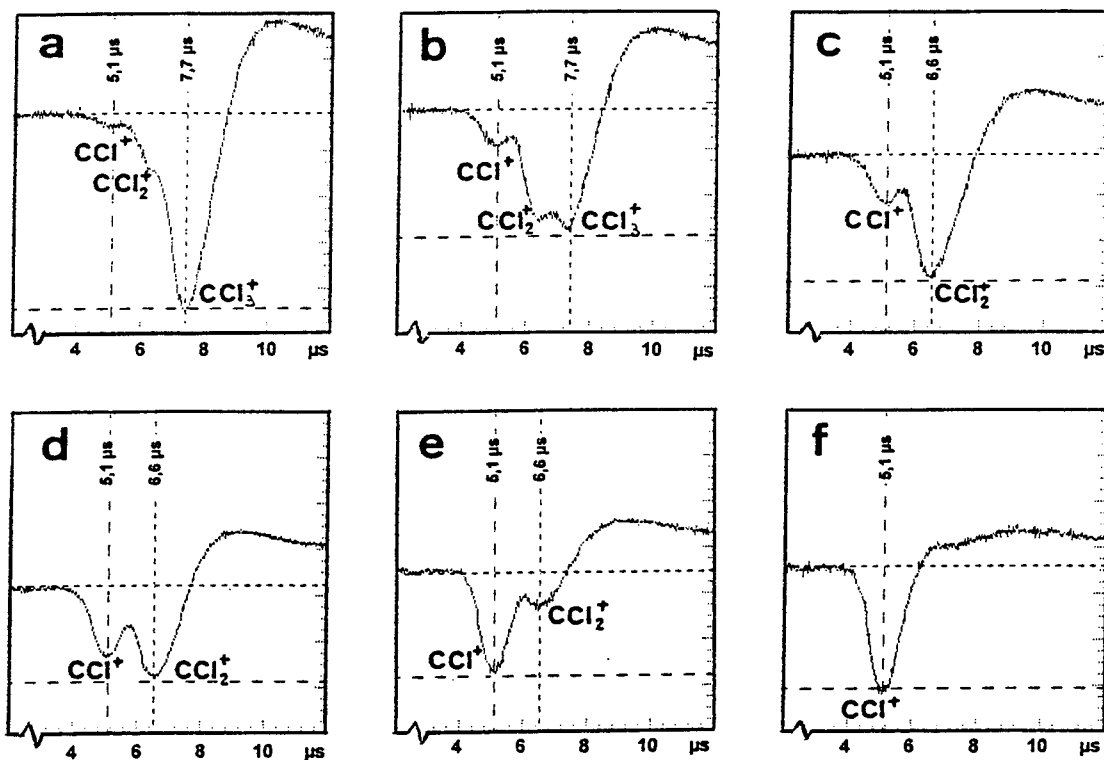


FIGURE B.III.1-5

FRAGMENTATION DU CCl_4 PAR IMPACT ELECTRONIQUE A L'AIDE DU CANON A REFERENCE MODULEE.

LES ENERGIES INITIALES DES ELECTONS SONT RESPECTIVEMENT: (a): 65 V; (b): 72 V; (c): 78 V; (d): 89 V; (e): 130 V ET (f): 200 V.

B.III.2. CREATION D'IONS D'OR PAR IMPACT LASER

a. Processus de création d'ions par impact laser sur une cible solide

Les processus de production d'ions par impact laser sur une cible solide placée à l'intérieur de la trappe sont décrits pour des sources couramment utilisées en spectrométrie de masse (a).

En revanche, le confinement de ces ions et les effets de l'impact laser dans une trappe sont peu connus.

La figure B.III.2-1a,b présente un modèle simple (Novak *et al.* 1983), utile pour la mise en évidence des processus au niveau d'une cible solide bombardée par un faisceau laser intense¹ dans une source d'ions pour la spectrométrie de masse.

A partir d'un seuil, qui diffère d'un matériau à un autre, la matière est vaporisée localement et des ions sont créés. Le seuil de production d'ions à partir d'un métal est de l'ordre de $10^8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. A ce niveau, le rapport entre le nombre d'ions créés et le nombre d'atomes neutres évaporés est d'environ 10^{-4} (Feigl *et al.* 1983).

Jusqu'à des intensités de rayonnement égales à dix fois la valeur au seuil, la largeur temporelle du signal d'ions (figure b, pic "IONS PLASMA") reste la même et le courant augmente proportionnellement.

Ce premier pic d'ions est suivi par un second beaucoup plus étalé, (pic "IONS THERMIQUES") provenant vraisemblablement des atomes vaporisés par des processus thermiques, après la diffusion de l'énergie dans la cible. Pour faire la distinction entre les deux pics, nous avons utilisé l'appellation *ions plasma* et *ions thermiques*, respectivement. Cette appellation est arbitraire, les mécanismes de transfert d'énergie, de volatilisation et d'ionisation sont complexes et ne sont pas encore complètement élucidés.

La figure B.III.2-1a met en évidence trois zones qui sont à l'origine des différents ions.

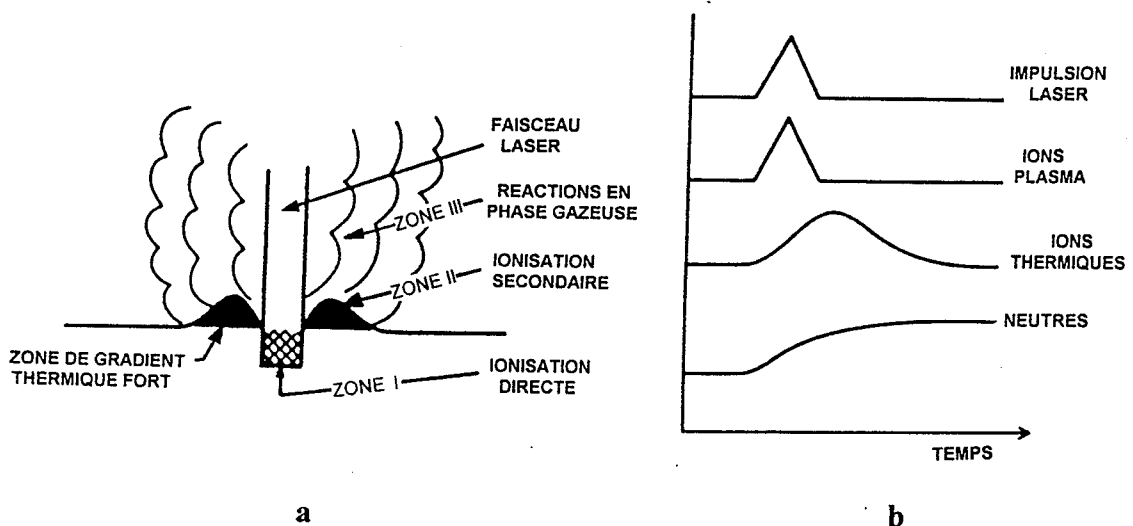
Dans la première (ZONE 1), le laser agit directement sur la surface de la cible. Quand la densité de puissance est suffisante pour qu'on ait affaire

¹ Les instruments d'analyse par spectrométrie de masse avec micro-sonde laser utilisent des faisceaux fortement focalisés. Par exemple, dans un des ces instruments (LAMMA 1000) la cible est bombardée à 266 nm avec des impulsions de 100 μJ , provenant d'un laser Nd:YAG, envoyées à 45° par rapport à la normale, sur une ellipse (diam. 2 et 3 μm), ce qui correspond à une densité de puissance de l'ordre de $10^{11} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

à un vrai plasma, la température locale dépasse $7 \cdot 10^3$ K et des ions plasma sont incontestablement créés dans cette région.

La région avoisinante, (ZONE II), est soumise à un très fort gradient thermique. On peut la comparer aux bords d'un cratère, où la matière est dans une phase mobile, mais encore condensée. Cette zone intermédiaire entre solide et gaz est le lieu où des ions, atomiques et moléculaires, sont produits aussi bien par des collisions, que par des mécanismes d'ionisation de surface.

Dans la troisième zone, où la vapeur se trouve en expansion, des réactions en phase gazeuse ont encore lieu entre ions et molécules. Leur probabilité est plus faible au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface.



D'après Novak et al. 1983

FIGURE B.III.2.-1

PHENOMENES A LA SURFACE D'UNE CIBLE APRES IMPACT LASER (a)
EVOLUTION TEMPORELLE DE L'EMISSION DES DIFFERENTES PARTICULES (b)

En regard de leur zone d'origine, les ions sont aussi différenciés par leur domaine temporel de formation. (Fig. B.III.2.-1b) Les ions produits directement par le laser ont un profil temporel peu différent du profil du laser. Les pics des espèces créées par des processus secondaires, soit dans la région de gradient thermique élevé, soit dans le panache, sont plus tardifs et plus étalés. Ces *ions thermiques* possèdent, évidemment, des énergies beaucoup moins élevées que les *ions plasma*. Glish et al. (1989) ont mis en évidence des émissions d'*ions thermiques* (provenant des molécules organiques adsorbées à la surface de la cible) jusqu'à 10 ms après l'impulsion laser.

Il est à noter que l'émission des atomes (molécules) neutres peut aussi continuer pendant plusieurs millisecondes. Ce phénomène est utile pour une éventuelle ionisation résonnante par laser.

Dans ce qui suit, on va appeler création par *impact laser* toute production d'ions qui résulte de l'interaction d'un faisceau laser avec une cible, sans distinction du type de processus - thermique ou non thermique - qui l'a produit.

b. Montage expérimental utilisé pour la production des ions et pour l'étude des effets produits par l'impact laser

Le montage que nous avons utilisé pour la production d'ions d'or, Au^+ et Au^- , est présenté à la figure B.III.2-2. La cible, une feuille d'or (épaisseur 0,4 mm), est incrustée à la surface du chapeau inférieur. Le faisceau provient d'un laser Nd:YAG doublé en fréquence, le rayonnement à 532 nm étant mieux absorbé par l'or que l'infrarouge à 1,064 nm.

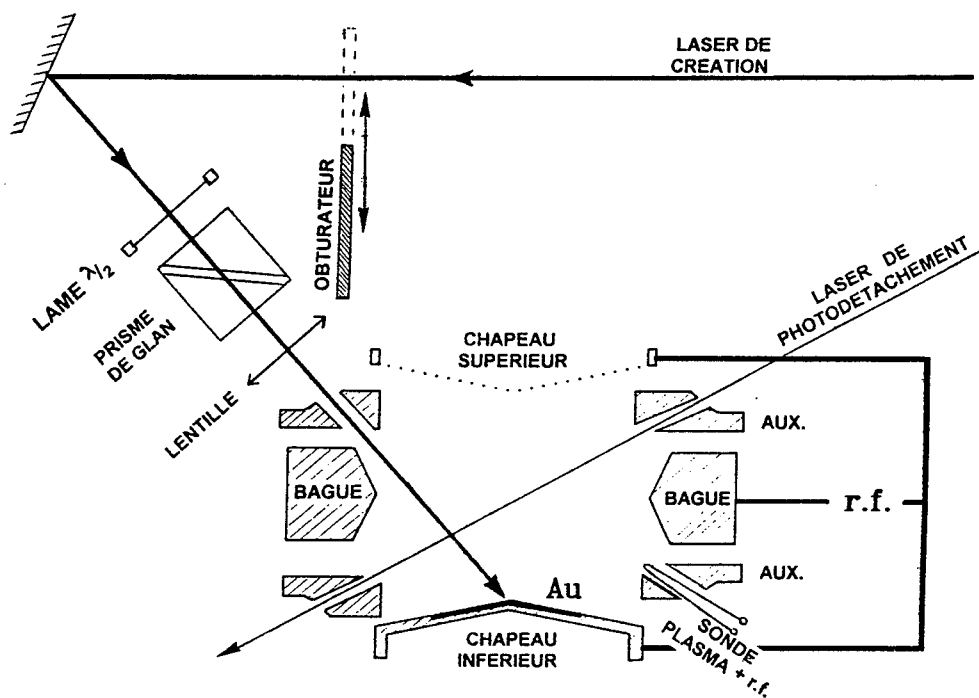


FIGURE B.III.2-2

SCHEMA DE PRINCIPE POUR LA PRODUCTION D'IONS PAR IMPACT LASER ET D'ETUDE DE L'EFFET DE L'IMPACT LASER SUR LE CONFINEMENT

L'intensité du laser peut être ajustée à l'aide d'une lame $\lambda/2$ et d'un prisme Glan. Une lentille de distance focale égale à 50 cm permet l'ajustement du diamètre de la tache entre 0,15 et 0,6 mm par défocalisation. Le faisceau passe à travers un trou percé dans l'électrode auxiliaire supérieure et frappe la cible sous un angle de $60^\circ \pm 5^\circ$ par rapport à la normale. Les impulsions qui frappent la cible ont une énergie de 1 à 20 mJ et une durée de 10 ns (pendant

les expériences sur la dynamique ou sur le photodétachement des ions, Chap. C et D, l'énergie a été maintenue inférieure à 2 mJ).

Pour étudier les effets produits par l'impact laser sur la production et le confinement des ions (voir paragraphes **c** et **d**) nous avons effectué des mesures sur: la variation de l'état de charge à l'intérieur de la trappe après l'arrivée de l'impulsion laser, le rayonnement r.f., le nombre d'ions de charge positive produits par le plasma et le nombre d'ions Au⁺ confinés.

Un filament en fil de W ($\Phi = 0,1$ mm) inséré dans un trou pratiqué dans l'électrode auxiliaire supérieure et qui se trouve à une distance de 24 mm par rapport à la cible, a été utilisé comme sonde Langmuir pour les mesures des propriétés du plasma; la trappe n'étant pas polarisée, les particules volent librement sur le parcours entre le point d'impact du laser et la sonde. Le signal qui est fourni par la sonde connectée directement sur l'oscilloscope (impédance d'entrée 1 M Ω) est proportionnel à la différence entre la charge totale positive et la charge totale négative. Ce signal donne une information sur la prédominance d'une des charges, sans aucun renseignement sur le type, le nombre et la charge des particules qui peuvent coexister; parmi les espèces coexistantes, notons les ions Au⁻ et Au⁺, qu'on peut éventuellement piéger ensemble (voir Chap. C.I.1 et C.I.3).

Quand la trappe est polarisée, ce même filament joue le rôle d'une antenne et donne des informations sur le rayonnement r.f. à l'intérieur de la trappe.

Le nombre d'ions positifs produits par le plasma a été mesuré en polarisant le détecteur de la manière usuelle, qui exclut la pénétration des ions négatifs (voir chapitre B.IV). Les ions positifs, qui arrivent sur le multiplicateur d'électrons après l'impact laser ont été mesurés directement, sans amplificateur.

Pour la détection des ions Au⁺ confinés (moins nombreux), le signal fourni par le multiplicateur d'électrons est amplifié par un facteur $5 \cdot 10^3$. De plus, à la fin de la période de confinement, juste avant l'arrêt de la r.f., une impulsion négative de 300 V sur le chapeau supérieur extrait les ions Au⁺ piégés dans la trappe et les envoie vers le multiplicateur d'électrons.

c. Perturbations électriques de la trappe dues à l'excès de charge produit par le plasma

Une première série de mesures effectuées avec la sonde donne l'état de la charge dans la trappe non polarisée.

La figure B.III.2-3 présente les enregistrements de l'arrivée des particules chargées sur la sonde, après des impulsions laser de différentes énergies. Des impulsions lumineuses de 10 ns avec de énergies variables (17, 15, 11 et 7 mJ) ont été envoyées sur la cible, sans que le potentiel r.f. soit appliqué sur la trappe.

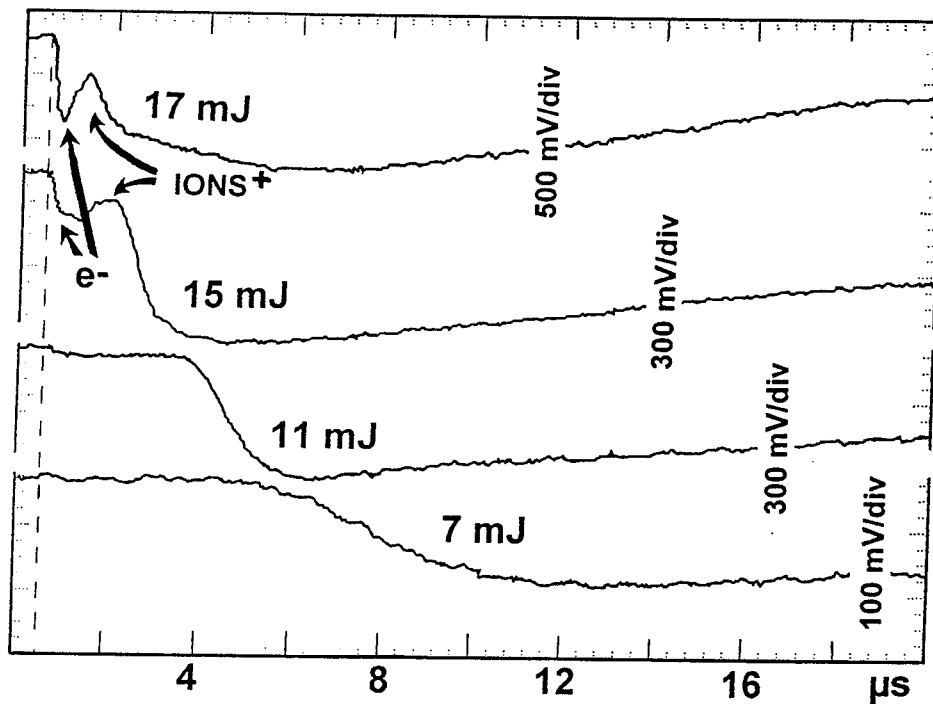


FIGURE B.III.2-3

ASPECT DES SIGNAUX DE L'ETAT DE CHARGE DU MILIEU DANS LA TRAPPE APRES IMPACT LASER SUR UNE CIBLE MONTEE SUR LE CHAPEAU INFERIEUR

Le fait que les 4 courbes présentées possèdent toutes une polarité négative, montre que les particules émises sont majoritairement négatives. De plus, compte tenu de leur durée (plus de 20 μ s), une forte émission d'électrons thermiques nous semble assez probable.

Cependant, quand un plasma avec un front bien marqué est produit, on peut logiquement assigner le premier pic à des électrons et le deuxième, de sens inverse, à l'apparition massive des charges positives, évidemment des ions (Kwong 1989; Kwong *et al.* 1990). Ceci est le cas des enregistrements à 17 mJ et 15 mJ, sur la figure B.III.2-3.

En supposant que le paquet d'ions positifs mis en évidence par une flèche sur les courbes correspondant à 15 mJ et à 17 mJ, est constitué par des ions Au^+ , nous avons estimé, d'après son temps de vol entre la cible et le détecteur, que l'énergie cinétique moyenne de ces ions est supérieure à 1 keV. Il est évident que ces ions vont tout simplement traverser une trappe typique, dont le puits de potentiel dépasse rarement une dizaine de volts.

Les courbes montrent que l'émission de particules chargées continue longtemps et qu'il n'est pas nécessaire qu'un plasma en expansion rapide la précède. De toute évidence l'énergie cinétique de ces ions, que nous appelons *thermiques*, est beaucoup plus faible.

La présence du plasma dans la trappe polarisée a comme résultat une perturbation extrêmement violente du champ de confinement. Nous avons enregistré le rayonnement r.f. avant et après l'impulsion laser (Fig. B.III.2-4). La première courbe, marquée PLASMA, n'est autre que l'enregistrement qui correspond à 17 mJ dans la figure précédente, mais pris sur une durée plus longue. Ce signal a été fourni par la sonde en l'absence de la r.f. Avec la base de temps choisie en abscisse, le pic négatif très pointu qui correspond au front d'électrons du plasma, marque aussi l'arrivée de l'impulsion laser.

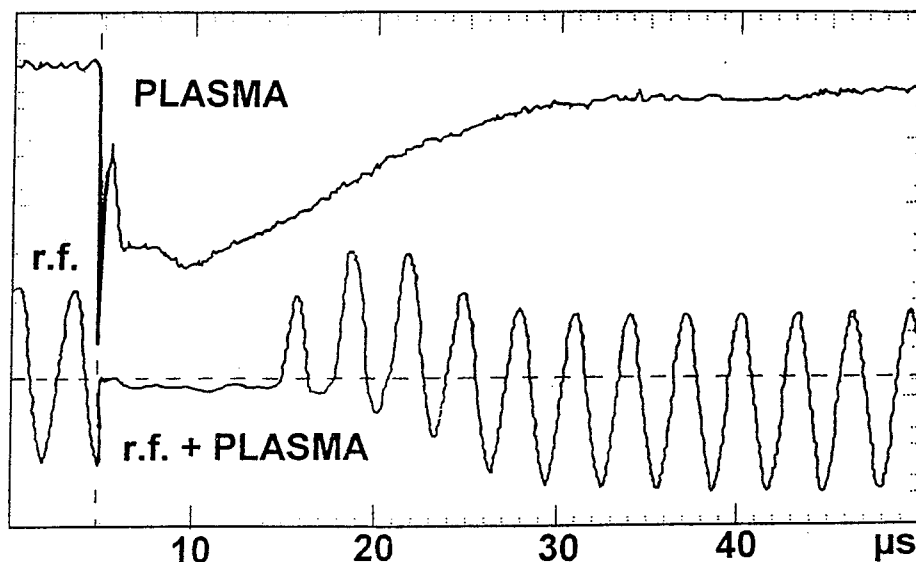


FIGURE B.III.2-4

EFFET PRODUIT PAR LE PLASMA SUR LE CHAMP DE CONFINEMENT

La deuxième courbe (r.f. et r.f.+PLASMA) présente le signal détecté par la sonde, avant et après l'arrivée de l'impulsion laser. On constate, en

comparant le signal r.f. avant et après l'arrivée de l'impulsion lumineuse, que la densité de charge produite par le plasma est tellement élevée qu'un court-circuit temporaire s'établit entre les électrodes de la trappe, causant une chute brutale de la r.f.

Si le signal de r.f. retrouve son aspect sinusoïdal 25 μ s après l'impulsion laser, la quantité totale de charge, qui est encore très grande, produit un très fort effet de décalage du champ de confinement (voir aussi fig. B.III.2-5). L'ampleur de ce décalage, estimé à un tiers de l'amplitude de la r.f., exclut tout confinement.

d. Confinement d'ions Au⁺ et relations avec l'intensité du laser

Cependant, nous avons trouvé des ions confinés dans la trappe même quand les effets déstabilisateurs produits par le plasma en expansion s'étaient manifestés. Notre hypothèse est que les ions qui possèdent des énergies cinétiques suffisamment basses pour être piégés, ont pour origine des processus qui se développent bien après l'impulsion laser. Si ces processus ont une nature thermique, l'émission d'ions peut continuer assez longtemps pour que la trappe retrouve son "équilibre" électrique.

La figure B.III.2-5 présente le confinement d'ions Au⁺ réalisé en démarrant la r.f. plus de 100 μ s après l'impulsion laser.

Chaque figure est obtenue par la juxtaposition d'enregistrements correspondant aux trois moments principaux: l'arrivée de l'impulsion laser, le démarrage de la r.f. 100 μ s après, et la fin d'une période de confinement de 20 ms. Le signal enregistré dans la moitié supérieure est fourni par le filament qui donne l'état de charge du milieu dans la trappe. Dans un premier temps, avant le démarrage de la r.f., la sonde enregistre l'éventuel passage d'un front plasma (rôle de sonde Langmuir). Après le démarrage de la r.f., il joue un rôle d'antenne, mettant en évidence les éventuelles perturbations du champ de confinement.

La moitié inférieure de chaque figure est réservée aux signaux fournis par le multiplicateur d'électrons. Le signal qui correspond aux ions d'Au⁺ confinés pendant 20 ms est précédé par l'impulsion d'extraction (IMP. EXTR.) des ces ions de la trappe.

On remarque (fig. B.III.2-5a), que les *ions plasma*, créés par une impulsion de 15 mJ, mettent moins de 10 μ s pour traverser la trappe et pour arriver sur le détecteur.

Les ions d'or sont produits par impact laser aussi bien avec un plasma en expansion (15 mJ, figure a), que sans manifestation sensible du plasma

(7 mJ, figure b).

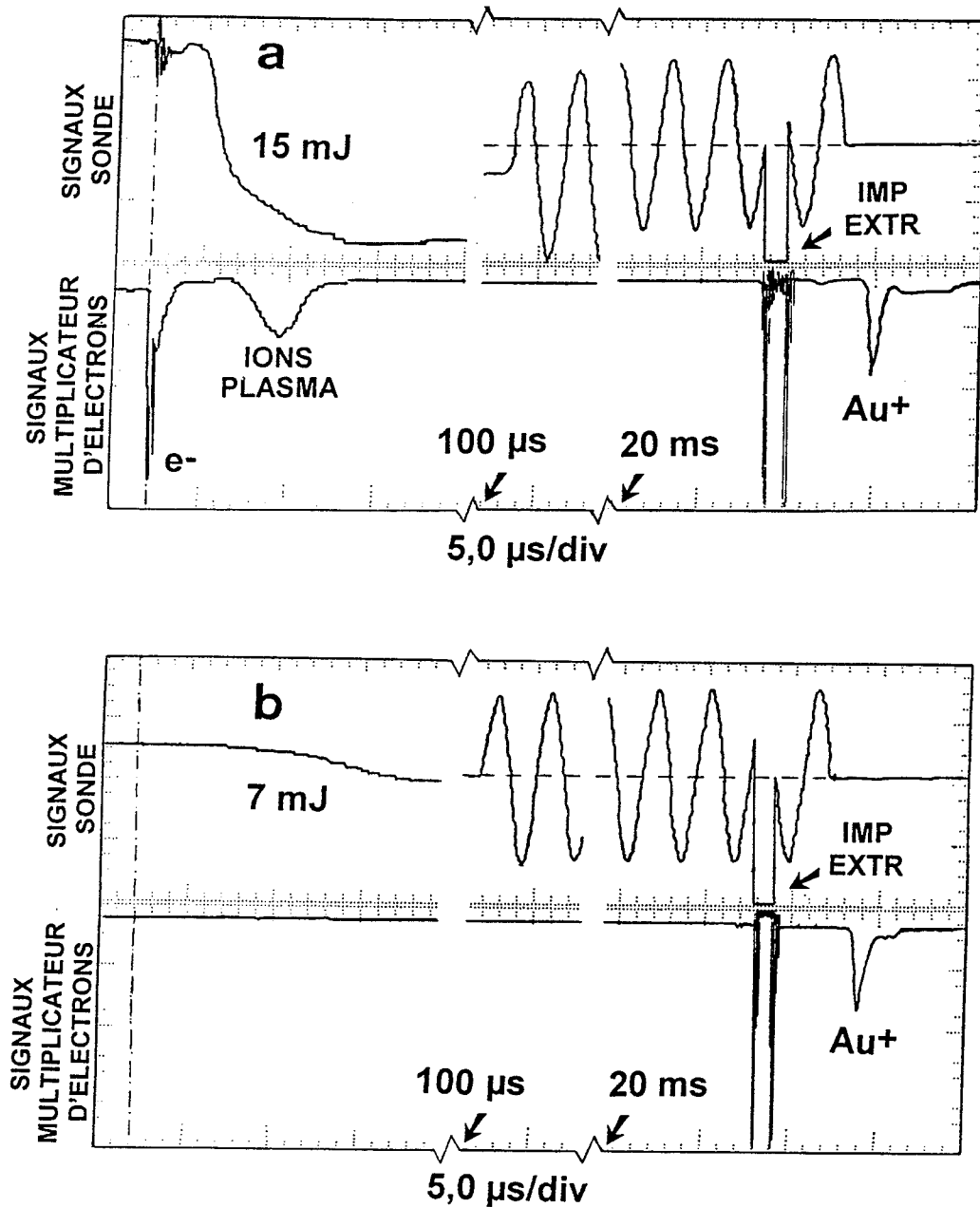


FIGURE B.III.2-5

CONFINEMENT D'IONS D'OR PRODUITS PAR IMPACT LASER AVEC (a)
ET SANS (b) MANIFESTATION DU PLASMA

Ce signal d'ions est précédé par un signal produit probablement par des électrons. Il est intéressant de remarquer que, même dans des conditions où le multiplicateur d'électrons est polarisé de manière à détecter des ions positifs (une tension de -2 kV est appliquée entre la grille d'accélération et la cathode), des électrons arrivent à franchir cette barrière. Il peut s'agir d'une composante extrêmement énergétique du signal d'électrons, les

suprathermiques, qui sont produits lorsqu'un faisceau laser polarisé attaque obliquement le plasma en détente, ce qui est notre cas.

Si l'énergie de l'impulsion est de 7 mJ (fig. B.III.2-5b), on ne remarque plus de signaux correspondant à l'arrivée de l'impulsion laser.

Quand on fait varier le retard du démarrage de la r.f. sur une plage comprise entre 25 et 100 μs après l'impulsion laser, l'amplitude du signal d'ions Au^+ reste inchangée. Au delà de 100 μs le signal des ions provenant de l'impulsion de 7 mJ devient fluctuant (Fig. B.III.2-5b). Il semble que, dans ce cas, l'émission d'ions faiblit.

Dans le cas de l'impulsion de 15 mJ, il est plausible que les effets thermiques soient plus forts et que l'émission d'ions soit prolongée au delà de 100 μs . D'ailleurs, on voit qu'après 100 μs la r.f. n'a pas encore récupéré complètement son *allure normale* et qu'il subsiste encore un décalage par rapport à l'axe (dans l'absence de toute perturbation, l'allure de la r.f. au démarrage, non représentée sur la figure, est la même que celle représentée après 20 ms). Il est peu probable que ce décalage permette un confinement efficace à cet instant et moins encore à l'instant du démarrage de la r.f. 25 μs après l'impact laser. Pourtant, des ions sont piégés avec la même efficacité si le potentiel de confinement est appliqué 100, 50 ou 25 μs après l'impulsion laser, ou même bien avant l'arrivée de l'impulsion laser (pour des raisons de synchronisation, dans toutes les expériences de photodétachement, la trappe a été démarrée 300 μs avant le laser, voir chapitre B.V), il est donc logique d'admettre que l'émission se poursuit et que le piégeage ne commence qu'encore plus tard, après 100 μs .

La mise en évidence de l'existence de plusieurs paquets de charge dans la trappe (Fig. B.III.2-3), ainsi que le fait que nous ayons pu confiner des ions en démarrant la r.f. longtemps après l'impulsion laser et sans manifestation violente du plasma (Fig. B.III.2-5), met en cause (au moins dans notre cas), le mécanisme du refroidissement collisionnel des ions présents dans la traîne du plasma, proposé par Knight (1981).

Knight a mené son étude à l'aide d'une trappe dérivée de la trappe dite de Kingdon². L'intérêt de ce type de trappe réside dans la possibilité de

²Le problème posé par l'absence d'un minimum de potentiel dans un champ électrostatique pur est résolu dans les trappes de Kingdon par la présence d'une électrode axiale. Dans sa configuration minimale la trappe comporte une électrode cylindrique extérieure, au centre de laquelle se trouve l'électrode axiale, un simple fil. Un potentiel continu établi entre les électrodes permet le confinement, basé sur le moment angulaire des ions autour de l'axe central.

mesurer les propriétés du plasma, en utilisant le fil qui constitue son électrode centrale, comme sonde Langmuir.

Au moment de son passage par le centre de la trappe, la vitesse d'expansion du front du plasma est de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \text{ m s}^{-1}$. A cet instant, les ions sont très écrantés par les électrons (10^{10} - 10^{11} électrons·cm⁻³), et traversent la trappe sans subir l'effet du potentiel de confinement. Il considère que les ions qui restent confinés proviennent de la traîne du plasma et qu'ils ont perdu une partie de leur énergie par des collisions.

Dans son expérience, Knight n'a pas différencié deux paquets d'ions. Il est vraisemblable qu'il a intégré les ions lents, que nous supposons être créés par un autre mécanisme, tardif, dans la traîne du plasma proprement dit.

Dans notre cas, il nous semble assez improbable que des ions produits par le plasma proprement dit, persistent jusqu'à 100 μs dans la trappe non polarisée. De plus, des ions ont été confinés après ce même délai, sans que les produits typiques d'un plasma en expansion, électrons et ions rapides, soient mis en évidence. Des ions provenant du plasma proprement dit ne peuvent être confinés qu'après avoir été ralentis par une quelconque procédure spéciale³. En revanche, on peut admettre que les ions confinés sont produits par des processus tardifs, qui impliquent probablement un équilibre thermique local à la surface de la cible.

A l'échelle de temps de l'oscillation r.f., ces processus d'émission sont très longs. Ceci rend très improbable toute corrélation entre le démarrage de la r.f. (instant de déclenchement et phase) et l'efficacité du piégeage. Des corrélations de ce type, trouvées par Eiden *et al.* (1994) sont dues aux conditions expérimentales de ces auteurs, où des ions moléculaires organiques sont désorbés à des flux laser inférieurs à $10^6 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. De plus, l'énergie cinétique des ions est fortement diminuée par des collisions avec de l'hélium comme gaz tampon.

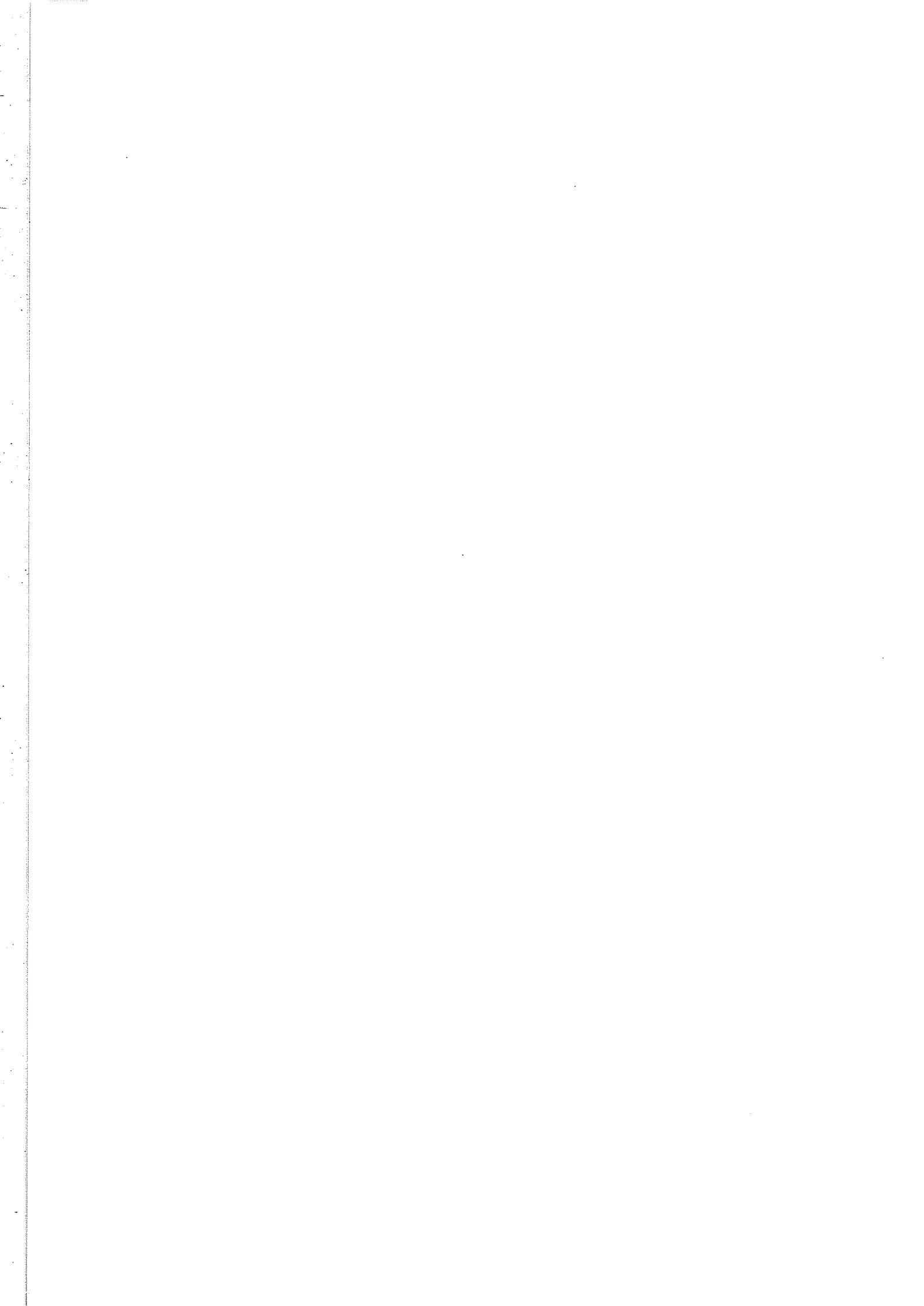
Il nous a été possible de piéger des ions produits par des impulsions d'une énergie assez élevée (jusqu'à 20 mJ) et à des intensités supérieures à

³Pour piéger des ions multichargés (Mo^{+6}) très énergétiques qui se trouvent dans le plasma, Kwong (1989) a recours à une technique qu'il convient d'appeler "refroidissement mutuel". Deux cibles identiques, formant un angle droit et placées à égale distance du centre de la trappe, sont bombardées simultanément par deux impulsions laser. Les paquets "d'ions plasma" qui en résultent se croisent au centre de la trappe. Un nombre de ces ions vont subir des collisions "favorables". A la suite d'une collision, un ion peut perdre presque entièrement son énergie cinétique et rester dans la trappe, tandis que l'autre va quitter la trappe en emportant l'excès d'énergie.

$2 \cdot 10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cependant il n'y a aucune justification pour garder ces paramètres en fonctionnement normal, surtout pour des ions négatifs. Une pression trop élevée réduit en effet fortement leur durée de vie, or des impulsions laser très énergétiques produisent un dégazage local et la pression mesurée dans l'enceinte peut monter, temporairement, de deux ordres de grandeur.

Lors des mesures de dynamique des ions (Chap. C) ou de section efficace (Chap. D), l'énergie du laser n'a pas dépassé 2 mJ. Comme l'énergie de l'impulsion est répartie entre les processus de chauffage, de vaporisation, d'ionisation et d'expansion du plasma, il n'est pas évident de donner une recette. Toute variation d'intensité ou de focalisation va entraîner des distributions différentes de l'énergie entre la surface touchée, le volume vaporisé, le degré de vaporisation et l'efficacité d'ionisation. On a remarqué aussi, surtout à des faibles niveaux du laser (énergie inférieure à 2 mJ), qu'il est nécessaire d'attendre un certain temps (jusqu'à des dizaines de minutes) avant que le signal d'ions ne se mette en place et devienne stable. Il est probable que l'établissement d'un équilibre thermique est nécessaire, jusqu'à ce que les zones froides adjacentes au point d'impact cessent d'inhiber la production d'ions.

Le flux de photons peut être maintenu suffisamment bas pour que des *ions thermiques* soient émis, sans qu'une perturbation de la polarisation de la trappe soit détectable par la sonde r.f. Pourtant, il ne nous a pas été possible d'accumuler dans la trappe des ions provenant de coups laser successifs. Dans notre cas, où le flux a été maintenu entre 10^8 et $10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour obtenir la vaporisation et l'ionisation de l'or, il est probable que la charge électrique produite à l'arrivée de l'impulsion lumineuse est suffisamment élevée pour perturber le nuage d'ions déjà confinés.



B.IV. DETECTION DES IONS ET DES ELECTRONS

Au cours de cette étude nous avons utilisé principalement deux méthodes de détection. Les deux méthodes supposent l'expulsion des ions et, par conséquent, sont destructives.

La méthode de détection basée sur l'**éjection des ions après blocage de la r.f. sur une phase donnée**, avec la possibilité de mesurer leur énergie cinétique moyenne (Chap. B.IV.2), a été utilisée pour les expériences sur la dynamique des ions dans la trappe (Chap. C).

Pour les expériences de spectroscopie de photodétachement des ions négatifs (Chap. D), nous avons préféré une version par **extraction du nuage d'ions à l'aide d'une impulsion de tension** (Chap. B.IV.3). Les mesures de section efficace impliquent, de plus, la connaissance du nombre d'électrons qui résultent du processus de photodétachement. Nous n'avons pas pris de disposition spéciale pour la mesure du nombre d'électrons. La seule condition est que l'impulsion lumineuse de photodétachement arrive à un moment où le champ r.f. assure leur éjection vers le détecteur (Chap. B.V.1b).

Les vertus d'une troisième méthode, l'**éjection résonnante**, également destructive, ont été évaluées dans une étude préliminaire.

La présentation des méthodes de détection commence par cette troisième méthode (Chap. B.IV.1). Les résultats obtenus, qui présentent l'intérêt d'une meilleure compréhension du mouvement des ions dans la trappe, sont commentés dans ce même chapitre.

B.IV.1 EJECTION RESONNANTE

Le mouvement des ions dans une direction donnée (de préférence axiale) est excité (voir paragraphe A.IV.2 et figure A.IV.2-2), à la résonance, jusqu'à ce que l'amplitude de l'oscillation dépasse les limites de la trappe. A ce moment, les ions qui ont quitté la trappe à travers une électrode transparente (grille), sont accélérés vers le détecteur et mesurés. En balayant la fréquence d'excitation, on peut donc enregistrer un spectre dit *d'émission*, correspondant aux différentes résonances auxquelles des ions sont *émis* par la trappe dans la direction du détecteur (Fig. B.IV.1-1).

L'enregistrement des spectres d'éjection sélective suppose une exploration discontinue du domaine de fréquence ω_z , par petits paliers $\Delta\omega$. Les spectres que nous avons enregistrés (Fig. B.IV.1-1 et B.IV.1-3), sont des

enchaînements de 3500 points de mesure. A chaque point, la fréquence d'excitation est appliquée pendant une courte durée de temps et on mesure la valeur maximale du nombre d'ions éjectés pendant cette durée (voir annexe, figures F.I.1-3 et F.I.1-4)

Si on regarde la structure temporelle du signal d'émission pour une valeur donnée de ω_{re} , pendant cette durée (Fig. B.IV.1-1 vignette), on constate que les ions éjectés à la résonance sont distribués sous forme de paquets au cours de quelques oscillations de la fréquence de confinement.

Les spectres d'émission sont enregistrés pendant la période de confinement.

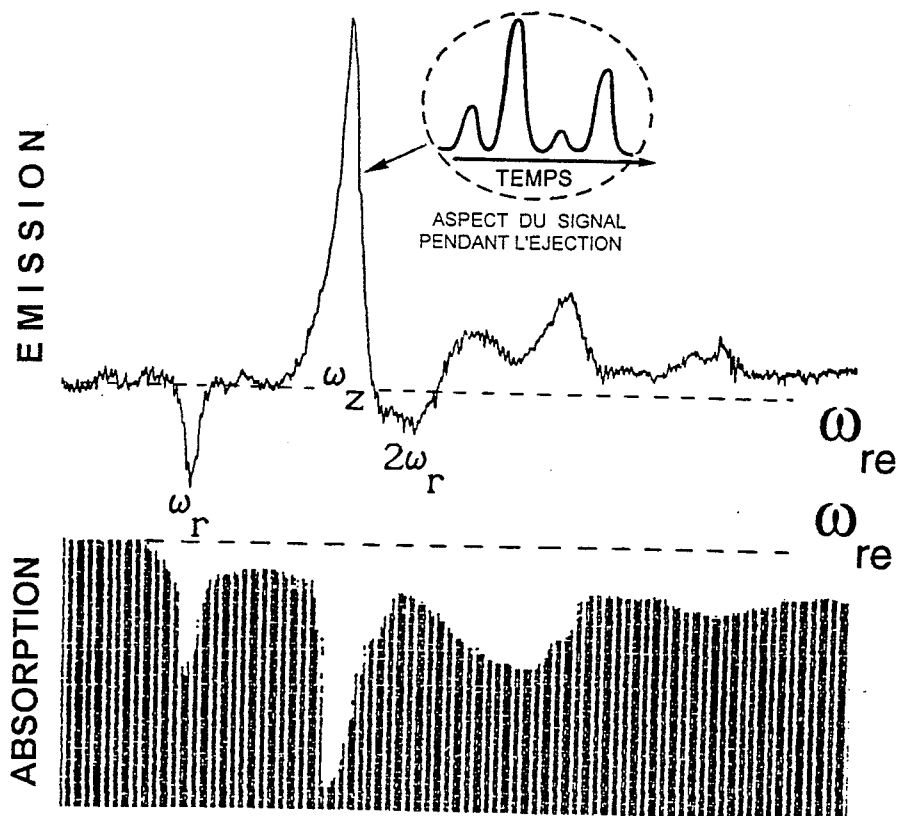


FIGURE B.IV.1-1

SPECTRES D'EJECTION RESONNANTE EN EMISSION ET EN ABSORPTION
STRUCTURE DU SIGNAL D'UN POINT DU PIC D'EMISSION RESONNANTE

Il est évident qu'au cours du balayage de la fréquence, on peut exciter des mouvements résonnants dans des directions autres que celle du détecteur. Ces ions seront aussi éjectés, mais sans être *vus* par le détecteur. Par conséquent, à une résonance donnée, le nombre d'ions dans la trappe sera diminué de la quantité d'ions qui ont *absorbé* suffisamment d'énergie pour quitter la trappe, dans une direction quelconque. En mesurant le nombre d'ions

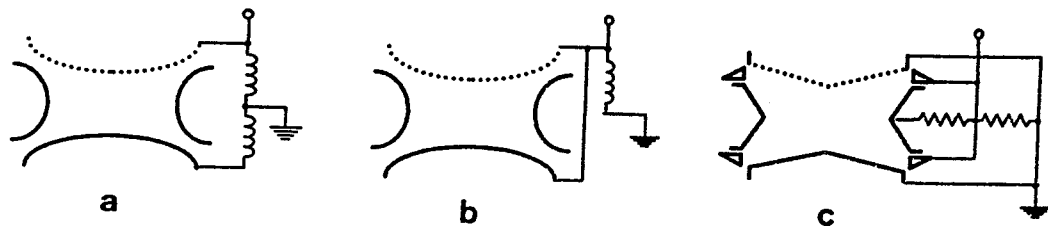
dans la trappe avant et après l'excitation du mouvement résonnant, on peut enregistrer un spectre dit *d'absorption* (Fig. B.IV.1-1).

Dans ce cas, la mesure est exécutée *après* le confinement, en arrêtant la r.f. après chaque incrément de fréquence. Les ions qui subsistent dans la trappe sont envoyés sur le détecteur. A chaque pas de fréquence où des ions ont déjà été éjectés par une excitation résonnante, le nombre d'ions arrivant sur le détecteur diminue. (Fig. B.IV.1-1)

L'incrément (le palier) suivant est appliqué après un cycle complet: mesure, arrêt de la trappe, temps mort, création, temps d'équilibre, excitation (voir chronogramme en annexe F.). La trappe est remplie à nouveau et le point de mesure suivant sera exécuté donc, sur une nouvelle population d'ions.

En général, entre les paliers, on applique des incréments de fréquence (Vedel et Vedel 1990). Dans ce cas, la fréquence reste fixe pendant le temps d'excitation, mais l'exploration du domaine de fréquence est faite *par points*. Nous avons utilisé un *balayage continu* durant l'éjection avec arrêt sur palier entre deux cycles (voir Chap. B.V et annexe F.). Par conséquent, pendant le temps d'excitation, la fréquence évolue légèrement.

Il existe plusieurs modes de couplage de la r.e. d'excitation avec la trappe. (Fig. B.IV.1-2).



D'après Vedel et Vedel 1989

ce travail

FIGURE B.IV.1-2

MODES DE COUPLAGE DE LA RADIOFREQUENCE D'EXCITATION SUR LA TRAPPE

En utilisant un couplage inductif, par autotransformateur, Vedel a exploité les possibilités offertes par l'excitation dipolaire (le champ r.e. est appliqué entre les chapeaux, Fig. B.IV.1-2a), et par l'excitation quadrupolaire où la r.e. est distribuée de la même manière que la r.f. (Fig. B.IV.1-2b). (Vedel et Vedel 1990; Vedel et Vedel 1992; Vedel *et al.* 1990; Vedel *et al.* 1991).

A titre d'information, il faut mentionner aussi le montage monopolaire:

un des chapeaux se trouve à la masse et la r.e. est couplée à l'autre chapeau. Ceci suppose, pour ce deuxième chapeau, une liaison à *la masse en r.f.*

Dans notre expérience le générateur secondaire, pour l'excitation de l'éjection résonnante est couplé directement à la trappe, par le biais des électrodes auxiliaires (Fig. B.IV.1-2c et Fig. B.I.2-1).

En excitation dipolaire, le mode d'oscillation radial du nuage est plus faiblement couplé que le mode axial (Vedel *et al.* 1990). L'excitation dipolaire est utile pour l'isolation d'une seule espèce d'ions dans la trappe, par l'éjection sélective des ions indésirables en deux ou plusieurs étapes (Vedel et Vedel 1992). Une méthode de détection basée sur l'excitation de la résonance d'absorption avec un signal de large bande, fait appel également au couplage dipolaire (Vedel *et al.* 1991).

L'excitation dipolaire pose plus de problèmes que l'excitation quadrupolaire pour l'interprétation des spectres à cause du fait que l'équation du mouvement des ions est du type:

$$(B.IV.1-1) \quad \frac{d^2z}{dt^2} + \omega_e z = E(z)$$

et possède des solutions différentes si le sens de parcours de ω_e change.

Le couplage de la radiofréquence d'excitation sur la trappe, par l'intermédiaire des électrodes auxiliaires, fournit des spectres identiques quel que soit le sens de balayage de la r.e. La constatation est valable aussi bien pour les spectres d'*émission* que pour les spectres d'*absorption*. (Nous n'avons pas entrepris des études comparatives avec les autres modes de couplage ou d'exploration de la fréquence).

Les enregistrements présentés en figure B.IV.1-1 ont été choisis pour mettre également en évidence un *accident* qui peut se manifester dans le spectre d'*émission* des ions Ar^+ confinés dans notre trappe. Le spectre en émission présente un pic *néгатif* à la fréquence ω_r , assignée à l'excitation du mouvement radial. Un deuxième pic *néгатif* plus large est enregistré pour $2\omega_r$.

Des accidents du même type ont été enregistrés également dans les spectres des ions de xénon (détection par éjection résonnante) ou d'or (détection par impulsion attractive).

On suggère une explication basée sur la constatation (Alheit *et al.* 1995) que les domaines de stabilité des trappes présentent des *sillons d'instabilité*. (voir également Fig. C.I.1-3). Il est donc plausible que, pour le point de fonctionnement ($a_z = 0$ et $q_z = 0,52$) où le spectre a été enregistré, le nuage d'ions possède une oscillation axiale d'une amplitude

anormalement grande et que des ions soient émis dans la direction du détecteur, même en dehors de la résonance. Il est vraisemblable que "la ligne de base" correspond en réalité à une émission de fond.

Il faut encore noter que le rapport entre les fréquences mesurées pour ω_z et $2\omega_r$ est proche de $3/4$, valeur pour laquelle la stabilité de la trappe est réduite (Vedel *et al.* 1990). Cependant, ces affirmations sont à prendre avec précaution car notre trappe possède des électrodes côniques et un rapport $z_0/r_0 = 0,8$. Le calcul des points de fonctionnement et d'autres paramètres qui en dépendent en sont également affectés.

Dès que le point de fonctionnement est déplacé à des valeurs a_z légèrement différentes de zéro, l'émission continue d'ions vers le détecteur diminue. La ligne de base se rapproche d'un niveau d'émission nul et, par conséquent, les signaux *negatifs* disparaissent. (Fig. B.IV.1-3).¹

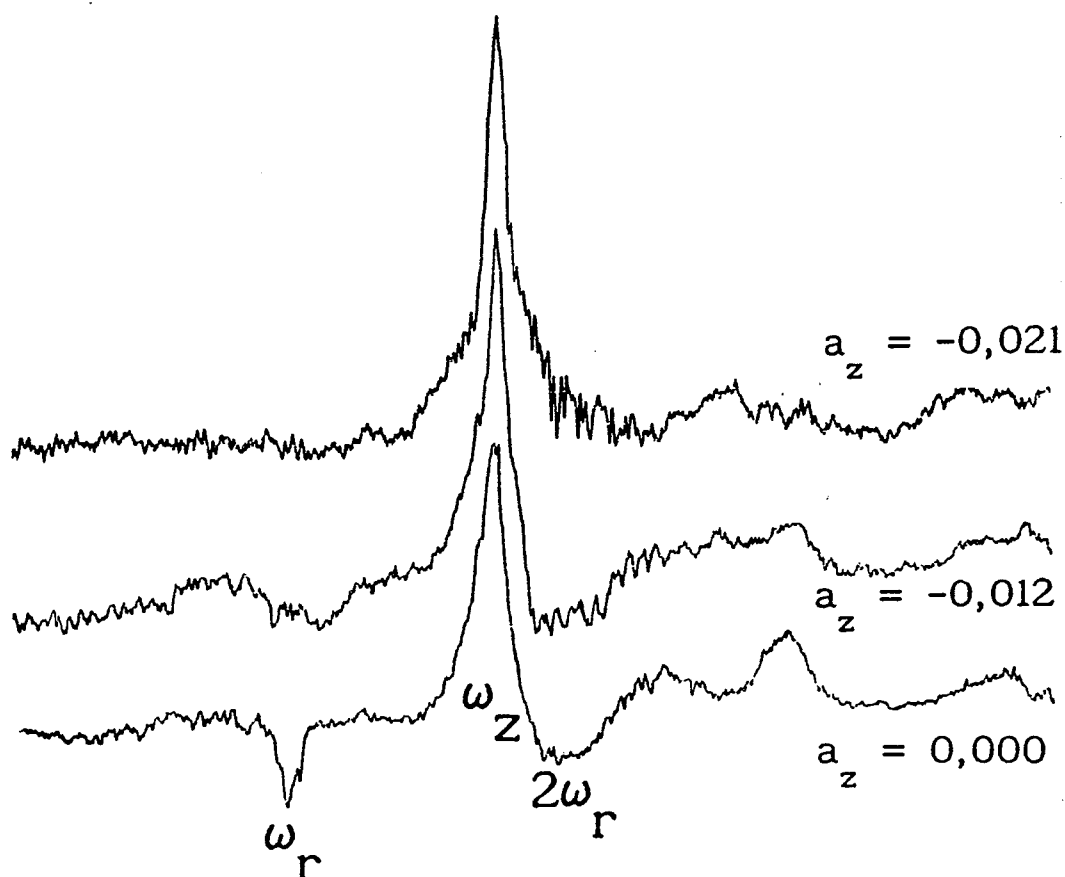


FIGURE B.IV.1-3

ANOMALIES DANS LES SPECTRES D'EMISSION RESONNANTE

Le problème posé par la détection par éjection résonnante réside dans

¹ Pour l'illustration du phénomène, les spectres ont été alignés sur la raie correspondant à l'émission résonnante à ω_z . Le déplacement relatif des pics, dû au changement du point de fonctionnement en Δz est, pour l'échelle de la figure, peu important.

la présence des pics à des fréquences qui sont des combinaisons linéaires des fréquences propres. Ces pics, dûs au couplage assez fort entre les degrés de liberté du mouvement, compliquent l'interprétation des spectres.

Il a été constaté (Williams *et al.* 1994) que l'amplitude de la radiofréquence d'excitation a un rôle critique aussi bien sur la forme du pic de résonance, que sur sa position. Le décalage en fréquence est une fonction de la contribution de la composante octupolaire du champ r.f., générée par des asymétries dans le champ de confinement.

D'un autre côté, les mesures du nombre d'ions éjectés à la fréquence de résonance sont assez imprécises. Pour une amplitude fixe de la r.e., on devrait obtenir, jusqu'à la saturation, un signal proportionnel au nombre d'ions. Nous avons constaté qu'il existe une relation entre la phase de démarrage de la r.e. (excitation) et la structure du signal d'émission résonnante (Fig. B.IV.1-1 vignette). Le processus d'éjection se déroule sur la durée de quelques oscillations de la radiofréquence de confinement, sous forme de paquets d'ions émis à chaque oscillation. En l'absence d'une relation de phase fixe entre la r.f. et la r.e., au démarrage de celle-ci, la distribution du nombre d'ions dans chaque paquet n'est pas reproductible: le nombre total d'ions n'est pas donc proportionnel à la hauteur du pic principal.

Des simulations récentes (Julian *et al.* 1993), ont montré que pour avoir un ensemble de pics ayant des intensités relatives reproductibles, il est nécessaire que la radiofréquence d'excitation soit un sous-multiple de la radiofréquence de pilotage de la trappe et que la r.e. soit démarrée avec une relation de phase déterminée par rapport à la r.f.

En ce qui concerne la mesure de la "température" des ions, le fondement même de la méthode d'éjection résonnante suppose l'adjonction d'une énergie supplémentaire au nuage d'ions. En théorie, ceci la rend impropre à la mesure de l'énergie cinétique moyenne des ions. Une méthode a été proposée (Vedel et Vedel 1992), dans laquelle la variation du nombre d'ions mesurés par absorption résonnante est mise en relation avec les énergies des ions dans la trappe, par l'intermédiaire d'une réaction chimique dont les propriétés cinétiques en fonction de la température sont connues. Cette méthode a été améliorée par des mesures en temps de vol (Vedel *et al.* 1995).

Même dans l'absence de toute perturbation excitatrice, les manipulations du nuage impliquent un apport d'énergie qui sera enregistré comme un fond et dont les fluctuations peuvent être supérieures au signal

mesuré. En revanche, en arrêtant la trappe et en laissant les ions continuer leur mouvement instantané, le risque que la distribution des vitesses soit altérée est beaucoup diminué. (voir B.IV.2)

En revanche, le nombre total d'ions sera mesuré avec plus de facilité si le nuage d'ions est extrait de la trappe et envoyé entièrement sur le détecteur. (voir B.IV.3)

B.IV.2. EJECTION PAR BLOCAGE DE LA r.f. SUR UNE PHASE DONNEE.

Cette méthode de détection, destructive, suppose l'arrêt de la radiofréquence à une valeur donnée de sa phase. Dans ce cas, l'action de confinement est arrêtée, mais la trappe reste polarisée par le potentiel continu qui résulte du blocage de la r.f. Ainsi, les ions ne sont plus confinés et évoluent dans le champ statique (voire nul) qui subsiste dans la trappe. Evidemment, en fonction de la phase de blocage de la r.f., l'intensité et le sens du champ sont différents. Nous allons décrire trois situations et l'utilisation que nous en avons faite:

a. le champ statique résultant après le blocage de la r.f. dirige une partie des ions à travers le chapeau supérieur, dans la direction du détecteur. Utilisation: mesure du nombre total d'ions.

b. le champ statique est nul et les ions sont libérés de la trappe avec leurs vitesses instantanées. Les vitesses instantanées (composante dirigée vers le détecteur) des ions sont analysées soit par leur temps de vol, soit après sélection à l'aide de champs répulsifs sur une grille placée devant le détecteur.

c. le champ statique (faible) s'oppose à la migration des ions vers le détecteur et peut être utilisé pour l'analyse des vitesses instantanées des ions.

a. Ejection du nuage par blocage de la r.f. au maximum (minimum) de son élongation. Mesure du nombre total d'ions

Pour mesurer le nombre total d'ions dans la trappe, nous avons utilisé le blocage de la r.f. sur la valeur maximale (minimale) de son élongation, ce qui assure l'éjection totale des ions d'une polarité donnée, dans la direction des chapeaux. Evidemment, le nombre d'ions arrivant sur le détecteur représente la moitié du total, l'autre moitié étant éjectée vers le chapeau inférieur.

La technique est valable pour des ions positifs ou des ions négatifs, en changeant de π la phase d'arrêt. (voir fig. C.I.1-1). (Il faut évidemment que le détecteur soit correctement polarisé).

Le processus de détection ne fournit directement que des nombres d'ions relatifs. Le plus souvent, nous avons fait appel à cette méthode pour obtenir un facteur de normalisation pour d'autres mesures.

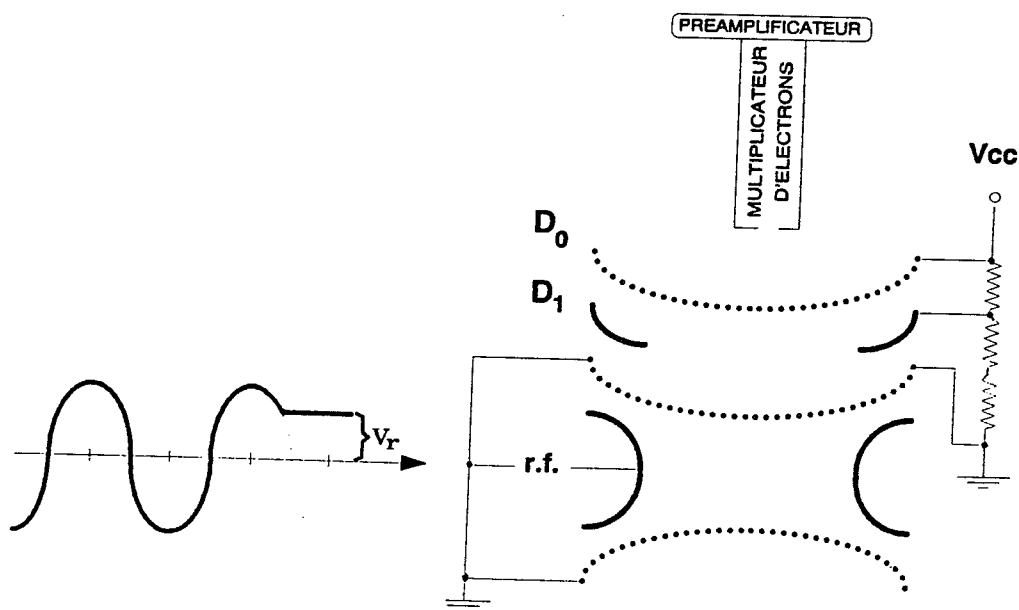
La mesure du nombre absolu d'ions peut être obtenue s'il existe un moyen pour étalonner le détecteur, c'est à dire, connaître sa réponse pour un ion individuel. Dans notre expérience nous avons enregistré l'aire du signal

dû à un ion Ar^+ unique. Dans ce but, la trappe et son canon à électrons sont arrêtés et des ions sont créés en faible quantité à l'aide du filament de la jauge Bayard-Alpert. (voir chap. C.I.2)

L'inconvénient principal de la méthode d'éjection par blocage sur phase réside dans le fait qu'elle est inopérante si la r.f. est couplée sur la trappe par transformateur. Pour ne pas pénaliser les performances de la trappe (profondeur du puits) la mise en oeuvre de cette méthode impose donc l'utilisation d'un amplificateur moyenne-tension de bande passante élevée.

b. Dispersion du nuage libre après blocage de la r.f. en champ résiduel nul. Analyse des vitesses par champ répulsif au niveau du détecteur.

Une technique à été proposée (Mosburg *et al.* 1987) dans laquelle des informations sur la distribution des énergies des ions sont obtenues en bloquant la radiofréquence de pilotage de la trappe à différents points de sa phase (Fig. B.IV.2-1). Le potentiel de confinement étant remplacé par une tension continue, V_r , le nuage se disperse dans le champ statique qui en résulte et les ions s'échappent de la trappe.



D'après Mosburg et al. 1987

FIGURE B.IV.2-1

SCHEMA DU MONTAGE POUR L'ANALYSE DES VITESSES DES IONS EN TEMPS DE VOL APRES BLOCAGE DE LA R.F. SUR UNE PHASE DONNEE NON NULLE

Pour étendre ce champ statique au-delà des limites de la trappe en direction du détecteur et améliorer ainsi la résolution instrumentale (en temps de vol), le montage de Mosburg *et al.* comporte deux électrodes supplémentaires D_1 et D_0 . Cependant, cela impose le rajustement des tensions de polarisation sur les deux électrodes à chaque changement de phase de blocage de la r.f. Les valeurs relatives de ces tensions sont proportionnelles aux carrés des distances par rapport au centre de la trappe.

Notre approche est différente par le fait que la phase d'arrêt de la r.f. est choisie telle que le nuage se disperse librement et les ions évoluent dans un champ nul (Fig. B.IV.2-2).

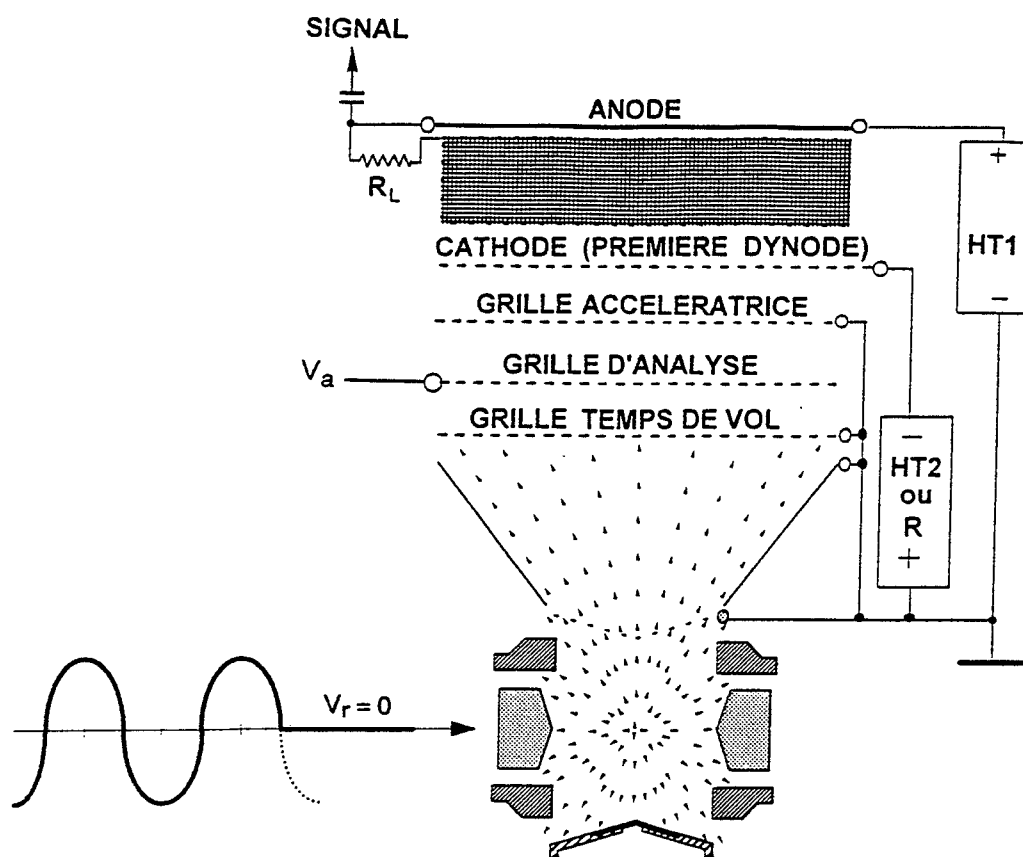


FIGURE B.IV.2-2

SCHEMA DU MONTAGE DE DETECTION ET D'ANALYSE DES VITESSES DES IONS APRES DISPERSION DU NUAGE DANS UN CHAMP NUL

Le pilotage de la trappe par une combinaison générateur-synthétiseur et

amplificateur de moyenne-tension (voir B.V.1) offre la possibilité d'obtenir un signal d'arrêt net, sans oscillations, avec une résolution de phase de $0,1^\circ$. En particulier, il permet de remplacer le champ de confinement par un champ nul, en bloquant la radiofréquence sur une phase nulle ($\phi = 0$) ou à une valeur telle que la composante continue U_0 soit compensée.

Nous avons utilisé un détecteur (multiplicateur d'électrons) ayant une très grande fenêtre d'entrée ($\Phi = 56$ mm), qui couvre un angle solide de 1,5 stéradians, par rapport au centre de la trappe (Fig. B.IV.2-2 et 5). Ceci assure une très bonne détection.

Prenant le cas hypothétique de l'expansion isotrope d'un nuage d'ions homogène, en l'absence de tout champ ($V_r = 0$), le nombre d'ions détectés représente 12% du volume total du nuage.

Dans ce chapitre nous allons présenter la méthode et commenter les aspects instrumentaux de ses performances.

Le pilotage du dispositif expérimental est décrit au chapitre B.V.1.

La méthode usuelle pour l'analyse des vitesses des ions est la mesure du temps de vol.

En l'absence de tout champ accélérateur ($V_r = 0$ et $V_a = 0$), un ion partant du centre de la trappe va parcourir librement (Fig. B.IV.2-5), jusqu'au détecteur, une distance: $L_V/\cos\theta$. Dans ce cas, les grilles: TEMPS DE VOL, ANALYSE et ACCELERATRICE se trouvent toutes connectées à la masse (Fig. B.IV.2-5) et le parcours, en projection sur la normale au détecteur, est:

$$L_V = (z_0 + d_1 + d_2 + d_3)$$

La grille ACCELERATRICE, qui se trouve connectée en permanence à la masse, porte ce nom à cause de sa position par rapport à la cathode. Elle a pour rôle de limiter (voir fig. B.IV.2-4) l'effet du champ créé par la haute tension (0,5 à 2,5 kV) qui polarise la cathode du multiplicateur d'électrons. La forte accélération subie par les ions entre cette grille et la cathode, a pour conséquence un temps de vol négligeable par rapport au temps de vol total.

A partir du temps de vol de l'ion, on peut obtenir sa vitesse initiale. Si la distance entre les ions et le centre de la trappe (taille du nuage) est relativement petite, l'analyse du profil du signal obtenu en temps de vol fournit des informations qui permettent d'accéder à la "température" du nuage. (voir Chap. C.II.2).

La possibilité de collecter un grand nombre d'ions, même en champ nul, nous a permis de mettre en place une méthode de mesure de la température du

nuage à l'aide d'une GRILLE D'ANALYSE soumise à un potentiel répulsif V_a (Fig. B.IV.2.-2). Jusqu'ici (Moore et Gulick 1988, Reiser *et al.* 1991), cette méthode a été utilisée pour l'analyse des énergies des ions **expulsés** de la trappe et qui ont reçu donc un supplément d'énergie. Dans notre cas, les ions sont **libérés** dans un champ nul.

A l'arrêt de la trappe, les ions qui partent en direction de la grille TEMPS DE VOL (Fig. B.IV.2-5) vont se déplacer librement, avec leur vitesse initiale sur un parcours $L_A = z_0 + d_1$ entre le centre de la trappe et cette première grille. Sur ce parcours, l'énergie de l'ion n'est pas affectée par la trajectoire empruntée. Après avoir franchi la grille, les ions sont sélectionnés à l'aide du champ répulsif V_a existant entre celle-ci et la grille D'ANALYSE.

Le champ répulsif entre la GRILLE TEMPS DE VOL et la GRILLE D'ANALYSE, espacées de d_2 , agit comme un filtre passe-haut. Le balayage de la tension de polarisation sur la grille d'analyse permet une sélection en vitesse parallèle à Oz. Les ions arrivés sur le détecteur sont ceux ayant une vitesse v_i (en projection sur Oz), supérieure à la vitesse seuil v_a , qui dépend du potentiel d'analyse V_a .

L'utilisation d'un filtre passe-haut permet d'obtenir les distributions de l'énergie cinétique des ions et présente l'avantage de ne pas être soumis aux erreurs d'étalonnage du temps de vol.

En revanche, la méthode par sélection de vitesse nécessite plusieurs points de mesure, pour différentes valeurs du champ répulsif, ce qui suppose qu'à chaque cycle remplissage-thermalisation-relaxation, les conditions de départ restent identiques.

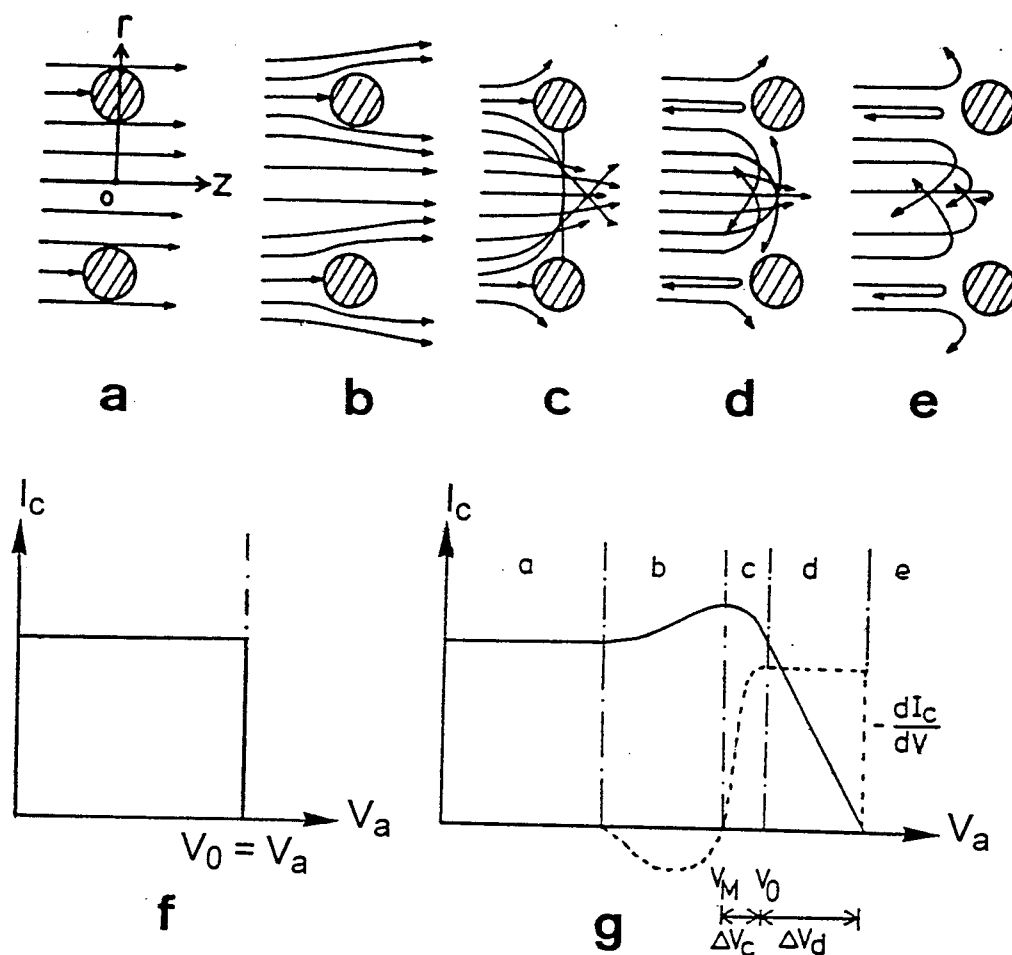
La résolution en énergie de l'analyseur, $\Delta E/E$, est fonction de nombreux facteurs (Stephanakis et Bennett 1968; Neiswender et Kohout 1972; Jones 1978; DeNeef et Theiss 1979; Molvik A.W. 1981; Böhm et Perrin 1993):

- distribution du potentiel entre les grilles et vitesse avec laquelle ce potentiel est balayé (nous avons préféré une exploration point par point);
- paramètres spécifiques aux grilles (forme de la maille, épaisseur des barreaux, $2r$, largeur de la maille, a , grandeur de l'ouverture, $s = a - 2r$, distance entre les grilles, d);
- pénétration des champs parasites à travers les grilles;
- potentiels de contact;
- dépôts polluants sur les grilles et l'accumulation de charge.

Une discussion sur certaines qualités de l'analyseur utilisé sera faite

dans un premier temps dans l'hypothèse d'un faisceau parallèle et isotrope d'ions de vitesse constante.

La figure B.IV.2-3 illustre les trajectoires (a-e) empruntées par les ions d'un faisceau monoénergétique (énergie eV_0) en incidence normale sur une grille d'analyse, ainsi que le courant I_c collecté sur le détecteur et sa dérivée dI/dV (en pointillé, fig. g).



D'après Sakai et Katsumata 1985

FIGURE B.IV.2-3

- a. $V_a \ll V_0$: LA VITESSE DES IONS EST PRATIQUEMENT INCHANGÉE.
- b. $0 \ll V_a < V_0$: LA COMPOSANTE RADIALE DU CHAMP COMMENCE À AGIR SUR DES IONS DE FAIBLE VITESSE PRODUISANT UN EFFET DE LENTILLE CONVERGENTE:
- c. $V_a \leq V_0$: LES IONS SUBISSENT UNE REFLEXION PARTIELLE:
- d. $V_0 < V_a < V_0 + \Delta V$: LE POTENTIEL À TRAVERS LA MAILLE PERMET ENCORE LE PASSAGE D'IONS: e. $V_a > V_0 + \Delta V$: REFLEXION TOTALE: f. et g. VOIR TEXTE

Dans le cas idéal, où la grille est considérée comme une surface équipotentielle parfaitement transparente, le potentiel d'analyse, V_a , nécessaire pour repousser l'ion d'énergie eV_0 est V_0 et, à ce point, le courant I_c est nul (fig. f).

Sur une grille réelle éloignée de tout autre objet chargé, la valeur du potentiel au centre de la maille, $\Phi(0,0,V_a)$, est inférieure en valeur absolue à celle du potentiel V_a , appliqué sur les barreaux. (Le champ dans le plan de la maille possède une composante radiale, cf. Fig. B.IV.2-3a). Dans ces conditions, il est clair que la valeur V_a , à partir de laquelle aucun des ions d'énergie eV_0 n'arrive plus sur le détecteur, sera décalée par rapport à V_0 d'une valeur ΔV . Si on considère maintenant des ions ayant une énergie comprise entre eV_0 et $e(V_0 + \Delta V)$, la grille sera traversée par une partie de ces ions. On définit la résolution de l'analyseur comme le rapport $\Delta V/V_0$.

En regardant l'allure des courbes I_c et dI/dV , (fig. B.IV.2-3g), on constate que la résolution du filtre dépend essentiellement du mouvement des ions dans les régions c. et d.

Pour le calcul de la résolution, Sakai et Katsumata (1985) proposent une relation analytique (B.IV.2-1), qui prend en considération aussi bien le décalage ΔV_d produit par la distribution du potentiel à travers la maille, que le décalage opposé, ΔV_c , qui provient de l'effet de lentille convergente² au niveau de la maille (fig. b et c).

$$(B.IV.2-1) \frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\Delta V_d - \Delta V_c}{V_0} = \frac{\alpha s}{2\pi d} \left(1 + \frac{2r}{\alpha s} + \frac{4r^2}{2\alpha^2 s^2} \right) \left[1 + \frac{4r}{\alpha s} \tan^{-1} \left(\frac{2r}{\alpha s} \right) - \frac{4r}{\alpha s} \tan^{-1} \left(\frac{4r}{\alpha s} \right) \right]$$

où $\alpha = 2/\sqrt{\pi}$, r est le rayon du fil, s est l'ouverture de la maille et d est la distance entre les grilles.

La relation de Sakai et Katsumata, valable pour un rapport barreau/ouverture compris entre 0,1 et 0,5, est applicable à notre analyseur, formé par les trois grilles: TEMPS DE VOL - ANALYSE - ACCELERATION, espacées de $d = d_2 = d_3 = 2$ mm, en fil de 0,025 mm, et 0,225 mm d'ouverture. Le calcul nous donne une résolution de 2,2%.

Une autre source d'erreur est la pénétration des champs parasites à

²Le résultat de l'effet de lentille, qui est une légère augmentation du courant I_c , peut être remarqué sur nos courbes expérimentales (Fig. C.II.2-3)

travers les grilles (Fig. B.IV.2-4).

Dans notre cas, la cathode qui se trouve à 5 mm de la grille d'accélération, et qui est polarisée à 0,4 kV pour la détection des ions négatifs (- 1 kV pour les ions positifs), se manifeste au centre des mailles de la grille d'analyse comme un potentiel attractif.

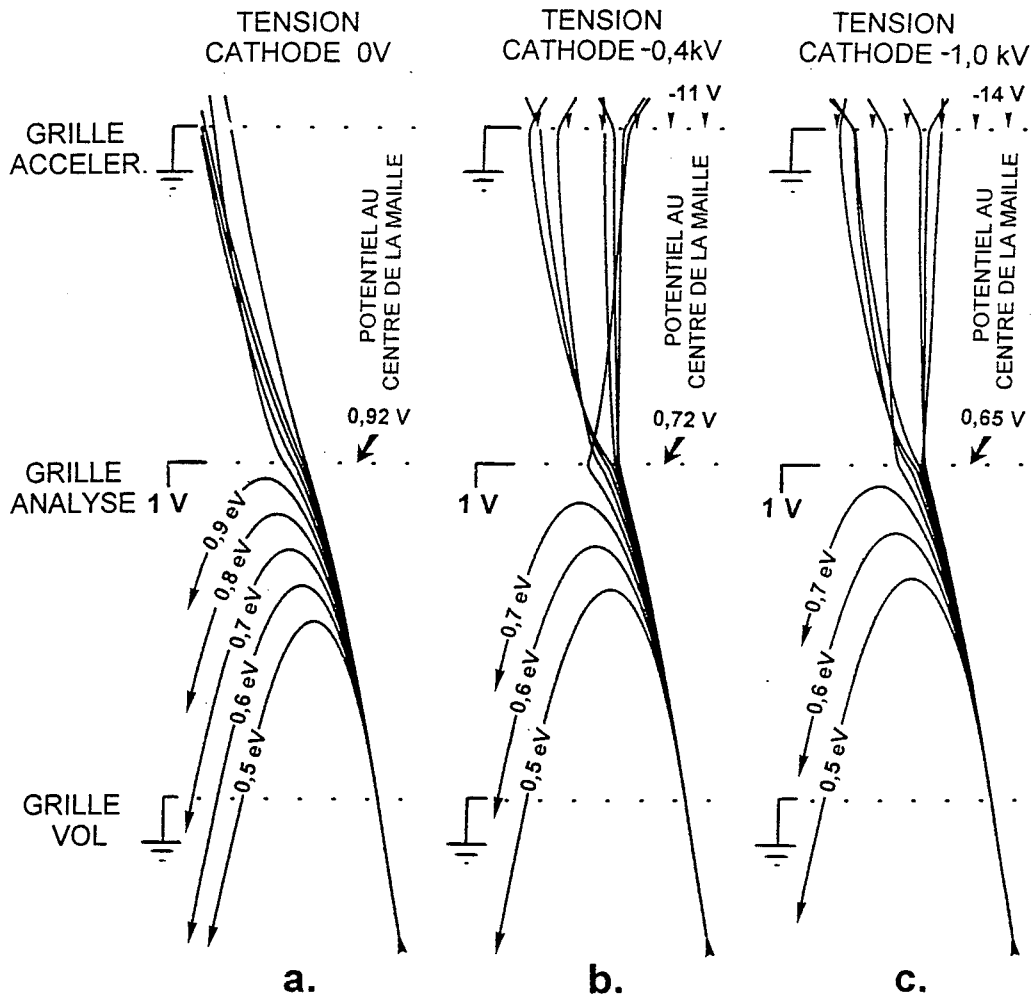


FIGURE B.IV.2-4

SIMULATION DE L'EFFET PRODUIT PAR LA HAUTE-TENSION DE LA CATHODE SUR LE POTENTIEL DE LA GRILLE D'ANALYSE. **a.** CATHODE NON POLARISEE; **b.** CATHODE POLARISEE A -0.4 kV; **c.** CATHODE POLARISEE A -1,0 kV

La figure B.IV.2-4 présente des simulations obtenues à l'aide du logiciel Simion 5.0. Le logiciel ne peut pas simuler des grilles qui possèdent de trame et ne garde que les barreaux. Dans le plan du papier, les barreaux sont figurés donc par des points. Les trajectoires correspondent à des ions

d'or qui pénètrent dans l'analyseur sous un angle de 10° , avec une énergie initiale de 0,5 eV et dont l'énergie augmente par incrément de 0,1 eV. Pour un niveau de la grille de sélection V_a , fixé à 1,0 V, on constate que, même en l'absence de toute perturbation créée par la cathode (la tension cathode est nulle), le potentiel, Φ , au centre de la maille est de 0,92 V (fig. a).

La contribution du champ attractif de la cathode à été simulée sous forme de **points de -11 V et de -14 V** respectivement, au centre de chaque maille de la grille d'accélération. Ces valeurs, correspondant à des HT de polarisation de la cathode de -0,4 kV (fig. b), et -1,0 kV (fig. c) respectivement, ont été obtenues lors d'une **simulation préliminaire** sur l'effet de la cathode au niveau de la grille d'accélération.

L'effet de pénétration du champ parasite réduit le potentiel Φ au centre des mailles de la grille d'analyse à 0,72 V (Fig. B.IV.2-4b) et 0,65 V respectivement (Fig. B.IV.2-4c).

Il résulte de la figure, ainsi que d'autres simulations pour des masses, angles et énergies différentes, que la pénétration du champ parasite de la cathode introduit un décalage supplémentaire sur la valeur du potentiel d'analyse au centre de la maille.

La pénétration du champ parasite produit aussi une détérioration de la résolution. Il est clair qu'à travers une grille bidimensionnelle l'effet du champ parasite est beaucoup plus faible.

L'utilisation des doubles grilles (Stephanakis et Bennett 1968) est une remède contre la pénétration du champ, mais la résolution s'en trouve encore détériorée (Neiswender et Kohout 1972) à cause de l'augmentation de la diffusion parasite des particules sur les grilles.

Le taux de pénétration du champ parasite diminue quand le rapport r/a augmente, mais cela se fait aux dépens de la transparence, c'est à dire du signal total. (Nous avons utilisé des grilles avec une transmission individuelle de 0,81. Ceci donne une transmission globale de 0,53).

L'avantage de cette technique est que le nombre d'ions qui arrivent sur le détecteur est en relation directe avec leur énergie et que l'histoire des ces ions, après leur passage à travers le filtre, est beaucoup moins importante que lors de l'étude en temps de vol.

c. Blocage de la r.f. en champ résiduel répulsif.

Analyse des vitesses par retard au niveau de la trappe.

Une autre méthode d'analyse de l'énergie cinétique des ions que nous avons expérimentée (Fig. B.IV.2-5), ressemble à la technique proposée par Mossburg *et al.* (1987) par le fait que la r.f. est bloquée sur une phase telle qu'un champ résiduel subsiste dans la trappe (voir Chapitre B.IV.2b et figure B.IV.2-1).

Une première différence par rapport à la technique de Mosburg *et al.*, consiste dans le fait que notre système de détection nous permet de mesurer la variation du nombre d'ions avec le potentiel V_r en bloquant la r.f. sur des phases où le champ résiduel s'oppose à la migration des ions dans la direction du détecteur. Par conséquent, l'éclatement du nuage, qui suit l'arrêt de la r.f., se déroule dans un champ quadrupolaire statique dont la composante axiale s'oppose au mouvement des ions en direction des chapeaux. Seuls les ions les plus énergétiques sont capables de franchir la barrière de potentiel, traverser la grille du chapeau supérieur et d'arriver sur le détecteur.

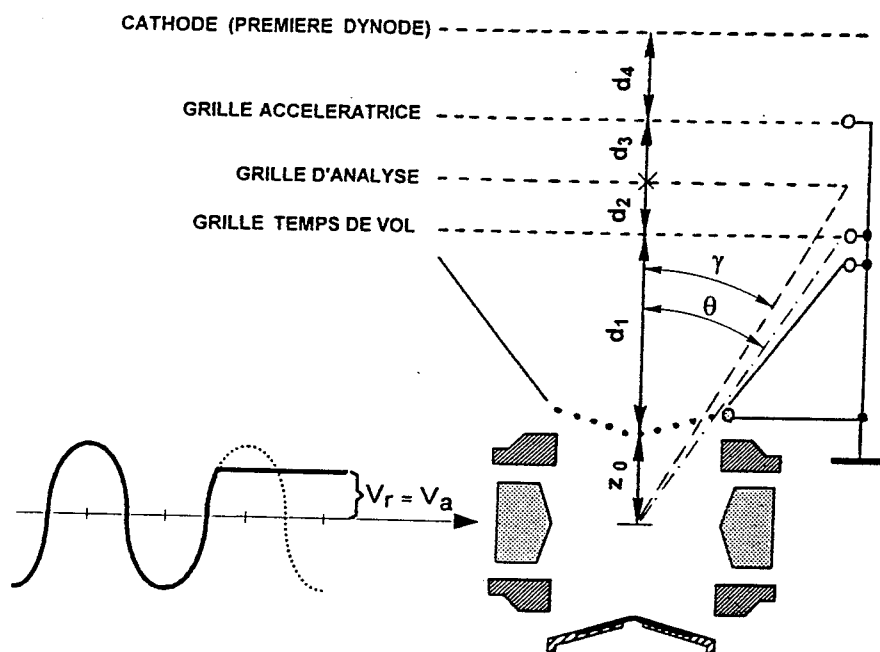


FIGURE B.IV.2-5

SCHEMA DU MONTAGE DE DETECTION ET D'ANALYSE DES VITESSES
DES IONS PAR CHAMP REPULSIF AU NIVEAU DE LA TRAPPE

La deuxième différence découle du fait qu'il n'y a pas de continuation du champ à l'extérieur de la trappe à l'aide d'électrodes supplémentaires (Fig. B.IV.2-1) Une version récente de la technique de Mosburg *et al.* fait usage d'un léger champ de freinage à l'intérieur de la trappe (Vedel *et al.* 1995). Cette version a été complétée par une éjection résonnante et par une technique de "calibration thermochimique".

Dans notre montage (Fig. B.IV.2-5), les ions vont se déplacer dans un champ répulsif sur le trajet compris entre le centre de la trappe et le chapeau supérieur: $L_r = z_0$ et voler librement sur le parcours entre le chapeau supérieur et la grille d'accélération: $L_v = d_1 + d_2 + d_3$.

Pour faire une relation avec la méthode précédente, on pourrait dire que $V_r = V_a$ et que le rôle du filtre passe-haut est joué par le chapeau supérieur. Seulement, ici, le champ résiduel a une action plus complexe sur l'évolution du nuage et ne se limite plus à un simple tri des ions en fonction de leur vitesse.

L'exploration du domaine de tensions sur lequel les ions sortent en direction axiale se fait par des pas de l'ordre du dixième de volt. Grâce à la résolution de $0,1^\circ$ fournie par le générateur r.f., des pas de l'ordre de $\frac{V_0}{900}$ volts sont accessibles.

B.IV.3. EXTRACTION DU NUAGE D'IONS PAR IMPULSION DE TENSION

Une des plus anciennes méthodes de mesure du nombre d'ions confinés (Dawson et Whetten 1968b) a été l'application d'une impulsion de tension sur un des chapeaux, dans le but d'éjecter les ions de la trappe et de les diriger vers le détecteur.

Par le choix de la polarité de l'impulsion et du chapeau sur lequel on l'applique, on rencontre deux situations:

- l'**expulsion**, quand une impulsion répulsive est envoyée sur le chapeau inférieur;

- l'**extraction**, quand une impulsion attractive est appliquée sur le chapeau supérieur. (Nous allons utiliser le terme **éjection** pour le cas général, où la distinction n'est pas nécessaire).

Pendant l'éjection, le potentiel de confinement Φ , appliqué sur la bague, est déséquilibré par l'impulsion de tension. Par conséquent, le mouvement des ions devient très complexe. Le nombre d'ions éjectés de la trappe dépend de nombreux facteurs: amplitude et durée de l'impulsion, moment de l'impulsion par rapport à la phase de la r.f., masse de l'ion. (Dawson et Lambert 1974; Waldren et Todd 1979b; Todd et Waldren 1979).

Pour tenir compte de l'amplitude de l'impulsion, Dawson et Lambert (1974) ont proposé, pour le calcul des trajectoires des ions, des équations de mouvement qui comportent un terme supplémentaire. En utilisant des calculs dans l'espace des phases, Waldren et Todd (1979a,b) ont étudié les relations entre l'instant initial de l'impulsion et la phase de la r.f., qui favorisent l'éjection en direction du détecteur. Le choix de la durée de l'impulsion devient critique car, si elle est trop longue, les ions seront freinés après avoir franchi le chapeau supérieur. Ils ont constaté que, après l'optimisation de la largeur de l'impulsion et de l'instant de son déclenchement par rapport à la phase r.f., la version par extraction fournit un signal trois fois plus intense que celle par expulsion.

Si deux impulsions de tension, de polarité opposée, sont envoyées simultanément sur les deux chapeaux, la dépendance entre le nombre d'ions détectés et la position relative des impulsions par rapport à la phase de la r.f., est moins prononcée (Dawson et Lambert 1974; Brincourt *et al.* 1990).

Par rapport à la méthode par blocage de la r.f. sur sa valeur maximale, la méthode d'extraction par impulsion de tension présente l'avantage d'être

utilisable dans le cas où la tension r.f. de pilotage est couplée à la trappe par l'intermédiaire d'un transformateur. L'utilisation d'un transformateur nous a permis d'augmenter l'amplitude de la tension de confinement et donc d'exploiter la trappe dans des conditions (325 kHz et 400 V) qui assurent un puits de potentiel plus profond.

Le désavantage de la méthode de détection par extraction tient au fait que, outre les problèmes instrumentaux de synchronisation et de déclenchement, une étude d'optimisation largeur-phase est nécessaire pour chaque rapport charge/masse.

Les figures B.IV.3-1 et B.IV.3-2 présentent des signaux obtenus pour une population d'ions Au^- , avec les différentes méthodes de détection que nous avons utilisées. (Pour des raisons de comparaison, la r.f. a été couplée directement à la trappe, par un amplificateur).

La figure B.IV.3-1 présente une comparaison entre les signaux obtenus par extraction d'ions et par blocage de la r.f. avec dispersion du nuage en champ nul. On remarque l'étalement du signal qui correspond aux ions qui se déplacent dans un champ nul avec leur vitesses instantanées au moment de l'arrêt de la r.f. Ce signal a été enregistré avec une dilatation de l'échelle verticale d'un facteur 10.

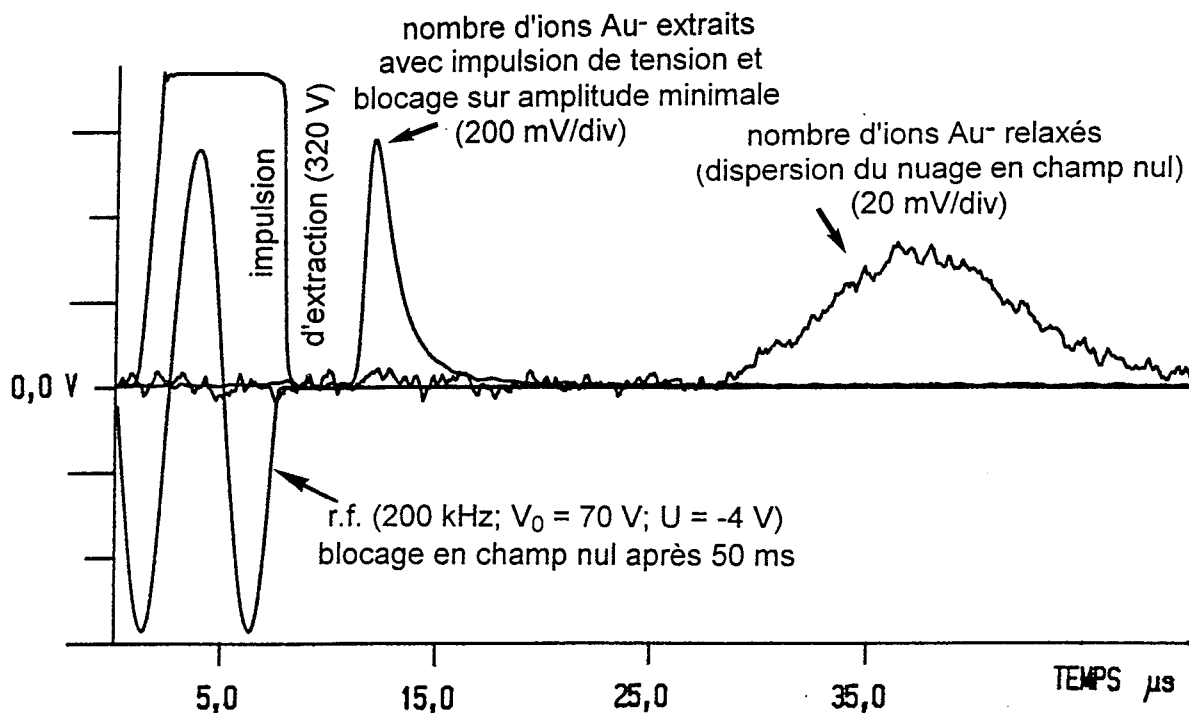


FIGURE B.IV.3-1

COMPARAISON DES SIGNAUX DE DETECTION DU NOMBRE D'IONS PAR EXTRACTION AVEC UNE IMPULSION DE TENSION ET PAR DISPERSION DU NUAGE EN CHAMP NUL

Sur la figure B.IV.3-2, le signal qui correspond à l'extraction des

ions par impulsion de tension est comparé avec le signal produit par la même population d'ions après leur éjection par blocage de la r.f. au minimum de sa valeur.

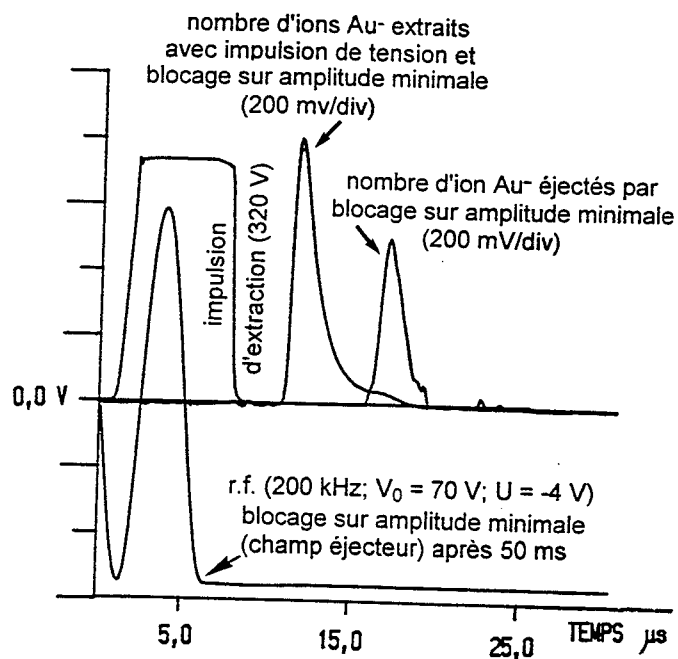


FIGURE B.IV.3-2

COMPARAISON DES SIGNAUX DE DETECTION DU NOMBRE D'IONS PAR EXTRACTION AVEC UNE IMPULSION DE TENSION ET PAR BLOCAGE DE LA r.f. SUR LA VALEUR MINIMALE (MAXIMALE POUR DES IONS POSITIFS) DE SON AMPLITUDE

La détection par extraction a été employée exclusivement pour les mesures de sections efficaces de photodétachement de l'ion Au^- .

B.IV.4 DETECTION DES ELECTRONS PHOTODETACHES

Les électrons ont, dans tous les cas, été extraits de la trappe par le champ de radiofréquence lui même. Pour cela, il suffit qu'ils soient produits (photodétachés) à une valeur de la phase où le champ les accélère en direction des chapeaux. La détection des électrons a été donc faite en déclenchant l'impulsion du laser de photodétachement à un instant où la tension r.f. se trouve proche de son minimum, $-V_0$. Par conséquent il est nécessaire de synchroniser le déclenchement du laser avec le pilotage de la trappe (Chap. B.V.1b et F.I.2).

Sur l'intervalle de temps de séjour des électrons dans la trappe, la variation du champ r.f. est insignifiante. De plus, nous avons constaté que si l'impulsion de photodétachement arrive sur une plage où la tension r.f. ne varie pas plus de 30% par rapport à sa valeur minimale, $-V_0$, la hauteur du signal d'électrons n'est pas affectée (Fig. B.IV.4-1). La figure présente, en superposition, trois signaux d'électrons obtenus sur des populations d'ions identiques, en envoyant l'impulsion de détachement sur une large plage ($\pm\pi/4$) autour du point d'élongation minimale de la r.f.

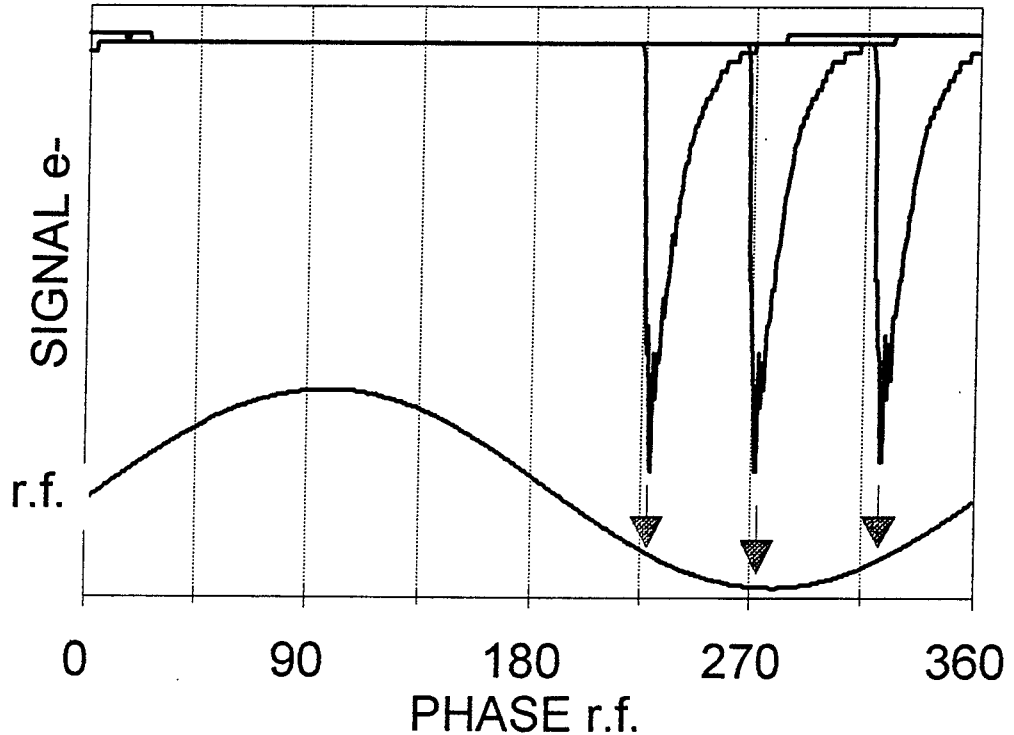
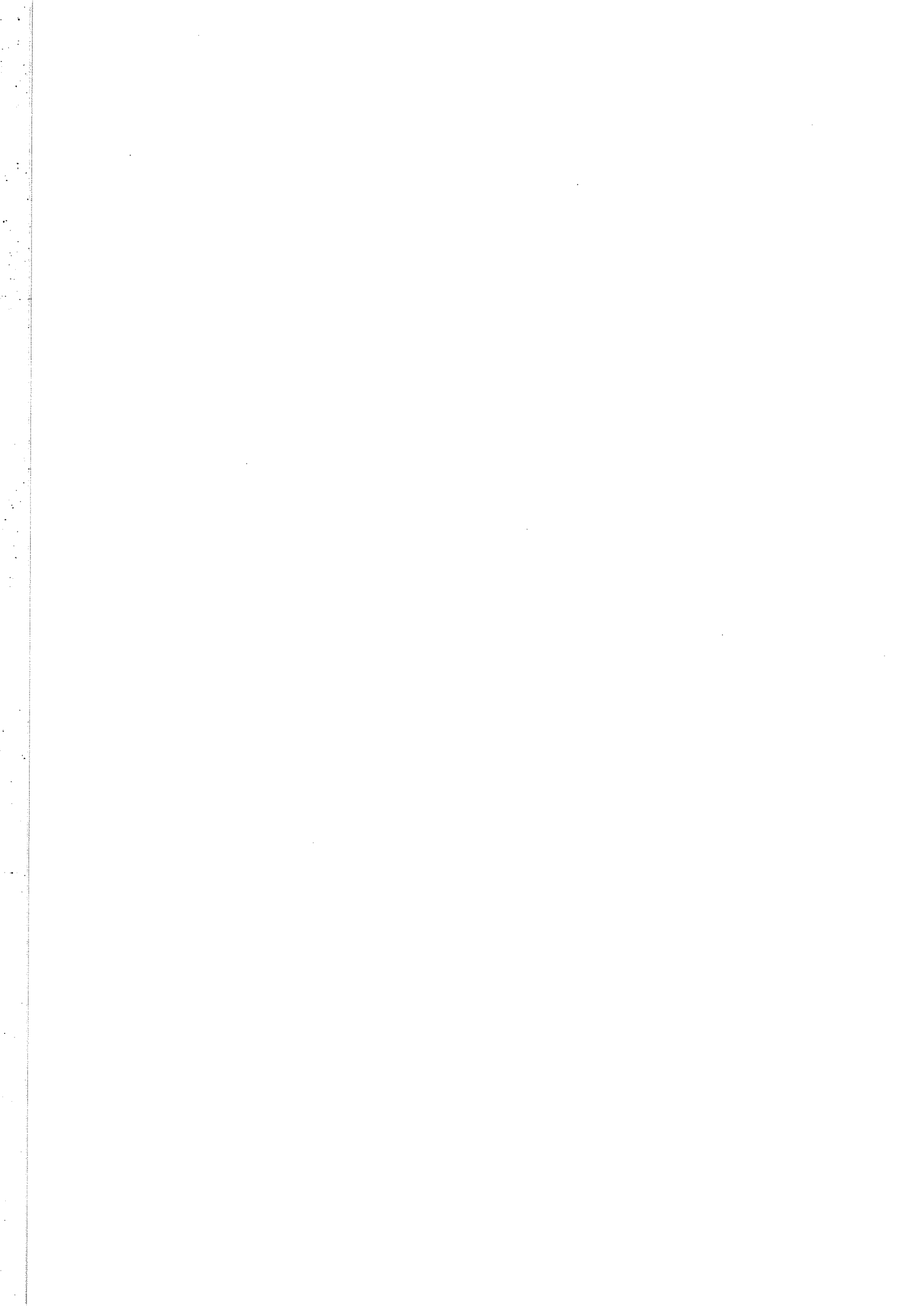


FIGURE B.IV.4-1

ASPECT DU SIGNAL D'ELECTRONS PHOTODETACHES A TROIS INSTANTS DIFFERENTS DE LA PHASE DE LA RADIOFREQUENCE

L'impulsion de tension pour l'extraction des ions non photodétachés,

nécessaire pour la normalisation des mesures, est déclenchée sur la période d'oscillation qui suit l'expulsion des électrons (Cf. Fig. B.V.1-4 et F.I.2-1).



B.V. PILOTAGE DES EXPERIENCES ET ACQUISITION DES SIGNAUX

B.V.1 POLARISATION DE LA TRAPPE ET PILOTAGE DES EXPERIENCES.

a. Connexion des sources de tension à la trappe

La distribution du potentiel et par conséquent les paramètres de fonctionnement de la trappe dépendent de la manière dont ses électrodes sont connectées aux sources d'alimentation r.f. et de tension continue.

En général, la source r.f. ($V_0 \cos \Omega t$) est couplée à la source c.c. (U_0), pour obtenir la tension $V = U_0 + V_0 \cos \Omega t$. Il existe deux modes de connexion de ce potentiel aux électrodes, correspondant à des distributions de potentiel différentes (Annexe F.I., Tableau F.I.1-1).

- Dans la PREMIERE VERSION, la bague est portée au potentiel $+V/2$ et les chapeaux au potentiel $-V/2$. Ainsi, pour une trappe hyperbolique le potentiel au centre est nul.

- Dans la DEUXIEME VERSION, les chapeaux sont connectés à la masse et donc leur potentiel est zéro, tandis que le potentiel combiné V est appliqué sur la bague. Dans le cas d'une trappe idéale, le potentiel au centre de la trappe est alors égal à $V/2$. Dans la trappe de Beaty N° 7 le potentiel au centre est $0,442 \cdot V$ et les paramètres a_z et q_z sont à corriger par un facteur $0,832$. (Voir Chap. B.I.1 et C.I.1) Pour notre trappe, qui comporte en plus des électrodes auxiliaires, le potentiel au centre peut être ajusté par la polarisation de ces électrodes entre $0,4$ et $0,6$ V. Consécutivement, les valeurs des paramètres de stabilité seront à corriger.

- Une TROISIEME VERSION, qui peut être intéressante pour des études de réaction chimique (Bonner 1977), suppose la séparation des deux sources: la r.f. est couplée à la bague et la composante continue aux chapeaux.

Nous avons préféré la DEUXIEME VERSION, qui est d'ailleurs la plus courante. Celle-ci présente l'avantage d'appliquer éventuellement, sur les chapeaux, des impulsions d'extraction, sans qu'il soit nécessaire de prendre des précautions spéciales pour la protection du générateur d'impulsions contre le retour de la r.f. De plus, les ions, une fois éjectés de la trappe, ne sont pas soumis à un champ qui les freine.

Les schémas généraux (Fig. B.V.1-1; B.V.1-2 et B.V.1-3) représentent trois combinaisons possibles entre les méthodes de création d'ions et les méthodes de détection que nous avons utilisées.

Des schémas plus détaillés et des commentaires se trouvent à l'annexe F.I.2.

b. Pilotage des expériences sur la dynamique des ions dans la trappe

A l'exception des mesures de photodétachement (voir Fig. B.V.1-3), l'ensemble expérimental a été piloté par un système de DECLENCHEMENT SEQUENTIEL (Fig. B.V.1-1 et -2).

Le système de déclenchement séquentiel a été réalisé avec des circuits monostables TTL permettant le choix du retard et de la largeur des différentes opérations. Le système est simple et bon marché. Mais la précision temporelle relative est limitée à 10^{-3} . Par conséquent, à une fréquence de l'ordre de quelques centaines de kHz, après une période de confinement de 100 ms, l'imprécision à l'arrêt peut être de quelques oscillations r.f. Ceci nous a contraint d'exploiter le "GENERATEUR r.f. Ω TRAPPE" en mode "salve" (burst), avec l'inconvénient que la période de confinement est limitée par le nombre maximum d'oscillations dans une salve (64500). En revanche, le comptage du nombre d'oscillations permet une excellente synchronisation pour la mesure des ions expulsés à la fin du confinement.

L'ensemble peut être réinitialisé soit manuellement, soit par rebouclage soit, dans le cas de la création par impact laser, par l'horloge de pilotage du laser (l'ordre de tir).

La r.f. a été couplée directement sur la trappe à l'aide d'un amplificateur (AMPLI. r.f. TRAPPE) capable de fournir une amplitude maximale de 180 V sur une impédance de sortie 50 Ω .

La figure B.V.1-1 présente un schéma simplifié avec canon modulé en phase avec la r.f. Un deuxième générateur (GENERATEUR r.f. Ω CANON), activé par le système de DECLENCHEMENT SEQUENTIEL seulement pendant la période de création, fournit la même r.f. que le générateur qui pilote la trappe. Après amplification (AMPLI. r.f. REFERENCE MASSE CANON) et mise en accord de phase, son signal sert de référence pour le CANON à électrons.

Pendant la période de fonctionnement du canon (création des ions) le SELECTEUR DE VITESSE fournit à la grille de sélection une tension qui empêche la pénétration des électrons dans le détecteur (M.E.), si celui-ci est polarisé pour la détection d'ions négatifs; l'analyse de l'énergie cinétique moyenne des ions n'est effectuée qu'à la fin de la période de confinement.

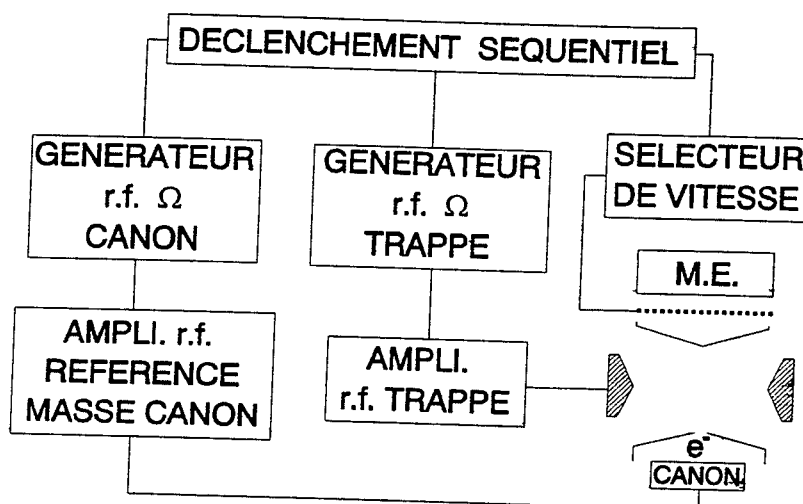


FIGURE B.V.1-1

PILOTAGE DU CANON A REFERENCE MODULEE ET DU SELECTEUR DE VITESSE

Dans le cas de la détection par éjection résonnante (Fig.B.V.1-2), l'excitation du mouvement des ions est réalisée par le couplage du "GENERATEUR r.e. ω EXCITATION", directement sur les électrodes auxiliaires.

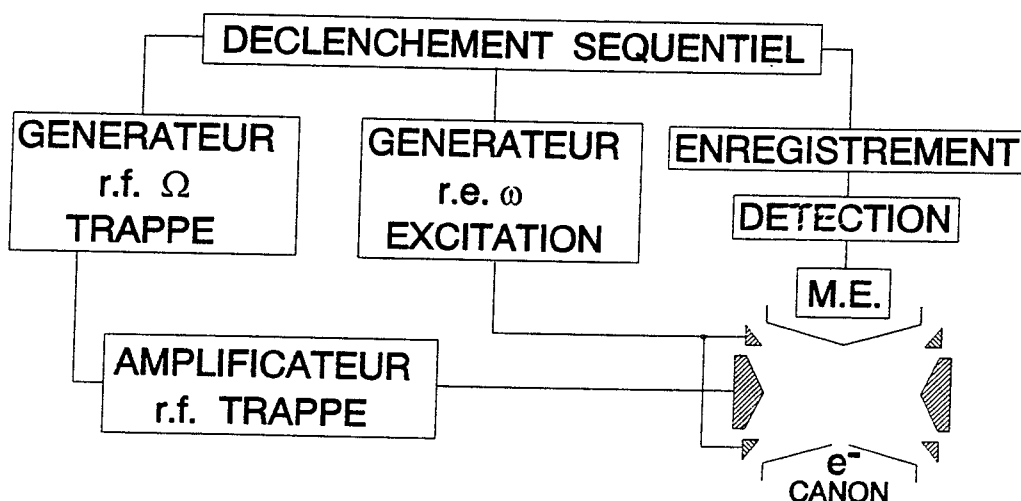


FIGURE B.V.1-2

PILOTAGE DU SYSTEME DE DETECTION PAR EJECTION RESONNANTE

Avec ce type de détection, nous avons utilisé pour la création d'ions aussi bien un canon à oxyde (Fig. B.III.1-1), qu'un canon à filament chaud (Fig. B.III.1-2). Les deux canons ont été polarisés de la même manière, avec référence à la masse. Les différences à remarquer sont le chauffage indirect de la cathode et l'absence de l'einzel sur le premier. Le canon à cathode à

oxyde a été utilisé exclusivement pour la production d'ions Ar^+ . Nous n'avons pas observé de différence dans le comportement des ions Ar^+ confinés après avoir été produits par l'une ou l'autre des cathodes.

A la technique habituelle d'exploration du domaine de fréquences par points, avec des incréments de fréquence, nous avons préféré une technique de variation continue de la fréquence, avec arrêt par paliers. (voir Chap. B.IV.1) Pour réaliser ce type de balayage, le générateur fonctionne en mode *sweep* et l'évolution de la fréquence est interrompue entre deux cycles à l'aide d'un signal TTL fourni par le système de DECLENCHEMENT SEQUENTIEL.

c. Pilotage des expériences de photodétachement.

Les expériences de photodétachement ont été effectuées uniquement sur des ions négatifs d'or créés par impact laser.

Un schéma de principe de l'expérience de photodétachement des ions négatifs (pilotage et mesure) est présenté ci-dessous (figure B.V.1-3).

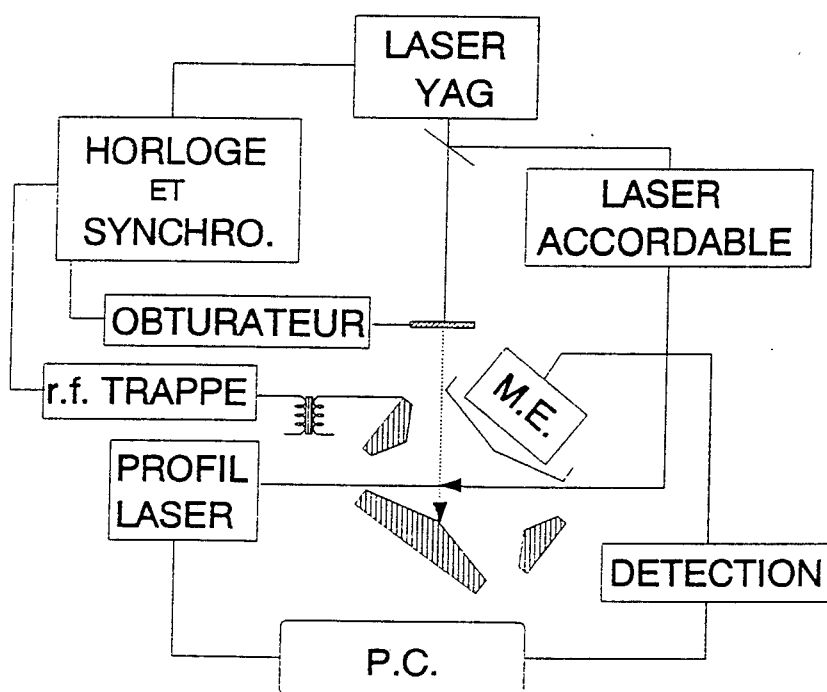


FIGURE B.V.1-3

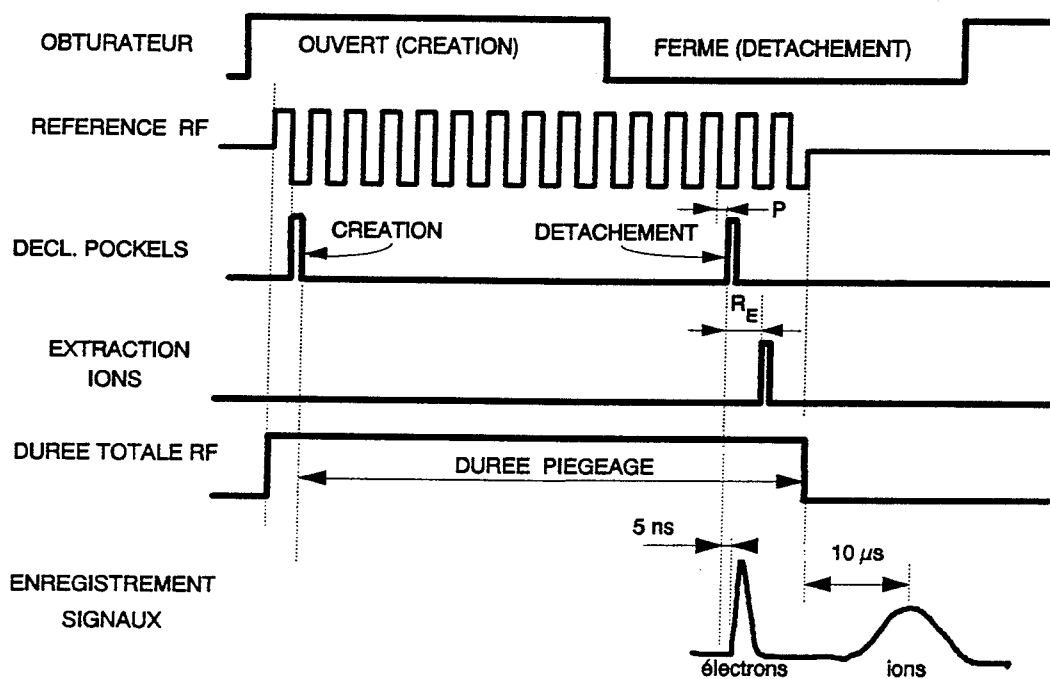
PILOTAGE DE LA CREATION D'IONS PAR IMPACT LASER ET DES MESURES DE SECTION EFFICACE DE PHOTODETACHEMENT

Le faisceau du LASER YAG qui fournit l'impulsion lumineuse de création est séparé en deux. Le second faisceau nous a servi comme laser de pompage pour le laser de photodétachement (LASER ACCORDABLE). Une présentation plus

détaillée des systèmes laser est donné au Chap. D.IV.

Les deux faisceaux laser sont séparés spatialement (Fig. B.III.2-2) mais, comme pour des raisons évidentes, les deux processus, création et photodétachement, ne doivent pas se superposer, il est nécessaire de réaliser également une séparation temporelle. Par conséquent la pénétration de l'impulsion de création dans la trappe au moment du photodétachement est interdite par un obturateur électromécanique (Fig. B.III.2-2).

Pour la création d'ions, le moment de l'arrivée de l'impulsion lumineuse par rapport à la phase de la r.f., n'est pas critique (voir Chap. B.III.2); l'utilisation du système de déclenchement séquentiel décrit précédemment serait donc suffisante. Par contre, pour les mesures de photodétachement il est nécessaire que le déclenchement de l'impulsion lumineuse soit synchronisé avec la r.f., tant pour des raisons de détection (le champ dans le piège doit expulser les électrons vers le détecteur), que pour des raisons de reproductibilité (la forme et la position du nuage d'ions doivent être les mêmes).



Le chronogramme ne respecte pas l'échelle de temps

FIGURE B.V.1-4

CHRONOGRAMME DES SIGNAUX DE COMMANDE DU LASER DE CREATION
SYNCHRONISATION ET DECLENCHEMENT DU LASER DE PHOTODETACHEMENT

Le module HORLOGE ET SYNCHRO a pour rôle principal le pilotage du LASER YAG et de l'OBTURATEUR (Chronogramme simplifié B.V.1-4. Son fonctionnement détaillé est décrit dans l'annexe F.I.2).

L'horloge fournit un signal nécessaire au déclenchement du laser à une cadence de 10 Hz. Pour la synchronisation de l'impulsion lumineuse avec la r.f., ce signal est mis en attente jusqu'à l'incidence d'un front de référence de la r.f. et retardé pour coïncider avec une valeur convenable de la phase (DECL. POCKELS sur le chronogramme).

Le générateur de radiofréquence (r.f. TRAPPE) est déclenché avant l'arrivée de l'impulsion laser de création, et arrêté quelques oscillations après l'impulsion de détachement. La durée de confinement est la période comprise entre l'impulsion de création et l'impulsion de détachement (généralement 100 ms).

Le signal produit par les électrons photodétachés est enregistré immédiatement après l'arrivée de l'impulsion de détachement; le nombre d'ions négatifs restant dans la trappe est mesuré après leur expulsion vers le même détecteur. Dans ce but, tout de suite après l'impulsion lumineuse de détachement, une impulsion électrique d'extraction (4-500 V) est appliquée sur le chapeau supérieur.

Le profil du laser (distribution de l'énergie du faisceau) dans la zone d'interaction a été enregistré avec une barrette CCD (Thomson-CSF type TH 7803).

L'intensité de l'impulsion lumineuse de photodétachement est mesurée à chaque coup laser à l'aide d'un système Laser Precision Energy Meter Rj-7100 équipé de têtes pyroélectriques RJP 734 ou RJP 735.

B.V.2 ACQUISITION DES SIGNAUX ET TRAITEMENT DES DONNEES

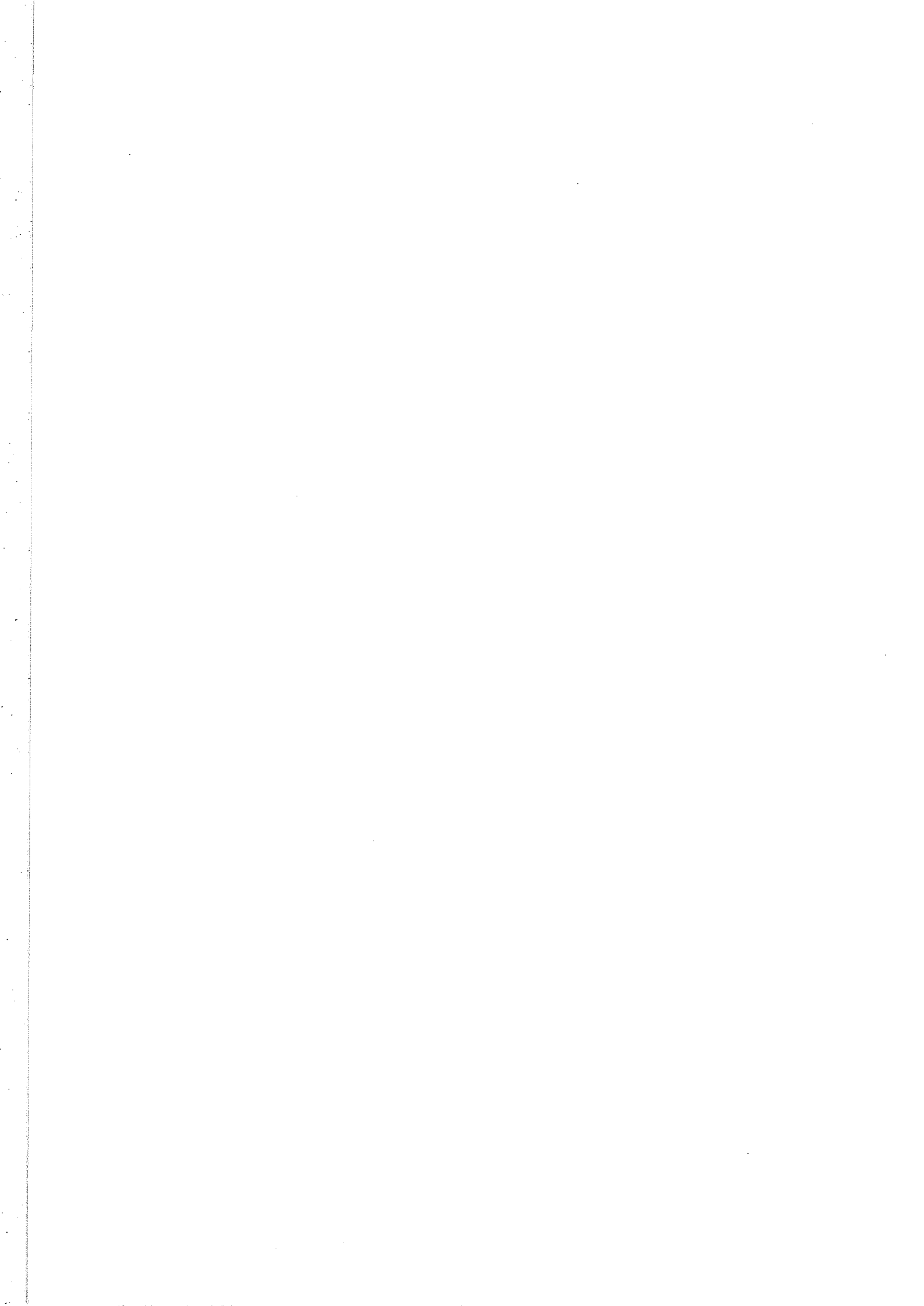
La plupart des signaux ont été enregistrés par des oscilloscopes numériques (Hewlett-Packard modèle 54502 et 54510; Philips PM 3311) et transférés vers l'ordinateur, a travers un bus GPIB.

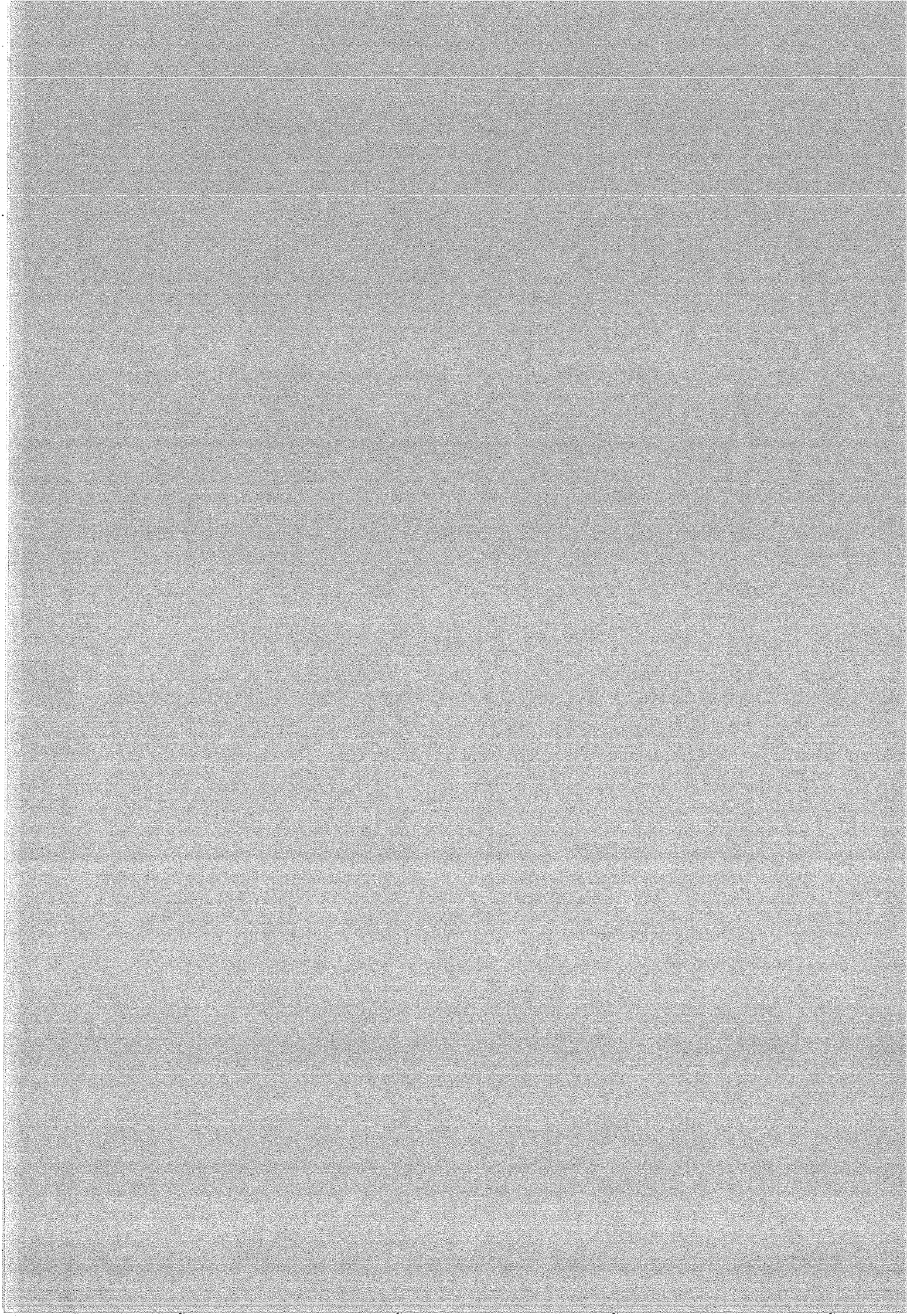
Les mesures de section efficace de photodétachement peuvent être fortement affectées par les fluctuations du nombre d'ions créés dans la trappe par impact laser. Le problème a été résolu en faisant appel aux fonctions de *prédéclenchement* et de *déclenchement sur état* de l'oscilloscope. Ces fonctions, qui lui permettent d'exécuter une mesure préliminaire de la hauteur du pic d'ions et une comparaison de cette valeur avec un seuil bas et un seuil haut, nous ont donné la possibilité de faire le tri et de ne garder que les mesures de photodétachement exécutées sur des population d'ions approximativement constantes. Un oscilloscope, le maître, est déclenché et l'enregistrement est pris en compte par le système d'acquisition, seulement si le signal d'ions possède une hauteur comprise entre les deux seuils. L'oscilloscope qui enregistre le signal des électrons photodétachés, l'esclave, est déclenché par le maître.

L'acquisition, la gestion et le traitement des données par l'ordinateur ont été accomplies à l'aide du logiciel VIEWDAC 2.1 (Asyst Software Tech. - Keithley Instr.). Des programmes ont été écrits pour les différents besoins d'acquisition et de transfert à travers le bus GPIB.

En général, le contrôle des expériences à été exécuté par l'horloge du système de déclenchement, l'ordinateur intervenant principalement au niveau de l'acquisition, du transfert et du traitement des données.

Les capacités de l'ordinateur de contrôler les paramètres de fonctionnement des instruments de pilotage de l'expérience, à travers le bus GPIB, (générateurs r.f. NF 1930, NF 1940 ou Pragmatic 2202A; générateur d'impulsions Tektronix PG2011) ont été exploitées pour l'exploration du diagramme de stabilité de la trappe et pour les études sur la durée de confinement (voir Chap. C.I.1).





C. DYNAMIQUE DES IONS DANS LA TRAPPE. MESURE DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DES IONS

Dans ce chapitre, nous allons présenter des mesures sur les propriétés dynamiques de la trappe utilisée (dont la géométrie est particulière). Une seconde partie de ce chapitre est consacrée à l'évaluation de la technique d'analyse de l'énergie cinétique des ions relaxés dans un champ nul, par l'utilisation d'un sélecteur (filtre) de vitesses (Cf. B.IV.2).

C.I. PROPRIETES DE LA TRAPPE

La géométrie de notre trappe étant différente de celle des trappes "canoniques", avec des électrodes hyperboloïdales, une étude expérimentale de ses propriétés est de rigueur.

Le but de ce chapitre n'est pas d'apporter une contribution à l'étude de la dynamique générale des ions dans les trappes, mais plutôt de décrire les propriétés de la trappe utilisée et de les comparer avec celles des trappes hyperboloïdales.

La connaissance des propriétés de la trappe, de ses performances intrinsèques, sera utile dans les études de spectroscopie de photodétachement (Chap. D).

C.I.1. EXPLORATION DU DOMAINE DE STABILITE.

En l'absence de toute perturbation (collision, neutralisation, etc.), la stabilité des trajectoires des ions dépend des valeurs des paramètres a et q . (Cf. chapitre A.1).

Nous avons exploré le domaine (diagramme) de stabilité pour différents ions (Ar^+ , Xe^+ , Au^+ , Au^-) en mesurant leur nombre dans des conditions variables de polarisation de la trappe. Le nombre total d'ions a été mesuré par éjection du nuage. Par conséquent, on suppose qu'au cours du balayage, pour chaque point de mesure, la trappe est rechargée avec le même nombre d'ions et que le nuage se trouve dans des conditions de quasi-équilibre. Pour balayer le domaine de stabilité, on a fait varier l'amplitude de la composante alternative (V_0) ainsi que la valeur de la composante continue (U_0) du potentiel de confinement. A une seule exception près (Xe^+), la valeur de la fréquence de confinement a été gardée constante. Ainsi, les mesures effectuées représentent la variation du nombre d'ions dans un réseau de points U_i, V_i .

La discussion sur les diagrammes de stabilité, présentée dans ce qui suit, porte principalement sur l'effet de la charge d'espace (d) et sur l'effet des électrodes auxiliaires (f).

a. Représentation des diagrammes de stabilité.

Pour la représentation des diagrammes de stabilité, nous avons choisi de porter la distribution du nombre relatif d'ions dans un espace a_z, q_z . Il est donc nécessaire de transformer le réseau de points U_i, V_i (évidemment, dans des conditions de masse, charge et fréquence données) en un réseau de points a_{zi}, q_{zi} .

Dans le cas d'une trappe avec des nappes coniques on ne dispose pas d'une forme analytique pour le calcul des valeurs a_z et q_z . Les valeurs des paramètres a_{zi}, q_{zi} correspondant aux valeurs U_i, V_i , sont déterminées approximativement par les relations (A.I.2-10 et A.I.2-11) relatives à la trappe hyperbolique, multipliées par le facteur de correction $2A_2$:

$$(C.I.1-1) \quad a_z = \frac{-16eU_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \cdot 2A_2$$

$$(C.I.1-2) \quad q_z = \frac{8eV_0}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \cdot 2A_2$$

Le coefficient A_2 est le coefficient du terme quadrupolaire dans le développement du potentiel (cf. B.I.1-5). Dans une trappe de Beaty n°7, simple, sans électrodes auxiliaires, le coefficient A_2 est égal à 0,416 (Cf. Tableau B.I.1-1).

Pour la trappe que nous avons construite (trappe de Beaty n°7 complétée par des électrodes auxiliaires) la distribution du potentiel au centre peut être modifiée en ajustant la polarisation des électrodes auxiliaires. (Voir les simulations au chapitre B.I.1b) En général, le potentiel sur les électrodes auxiliaires a été maintenu à 50% de sa valeur sur la bague ($V = V_0 \cos \Omega t + U_0$).

b. Enregistrement des diagrammes de stabilité.

Une attention particulière a été accordée à l'exploration des diagrammes de stabilité pour des ions positifs et négatifs d'or. Il est à remarquer que pour des ions ayant des rapport m/z identiques, mais avec des charges opposés, les diagrammes de stabilité sont symétriques (Fig. C.I.1-1).

Si des ions de charge opposée sont créés dans la trappe, ils peuvent

coexister à tous les points de fonctionnement qui se trouvent dans le domaine déterminé par l'intersection des deux diagrammes (Schermann et Major 1978; Mather et Todd 1980). Les effets possibles du piégeage concomitant des ions positifs et négatifs seront discutés plus loin.

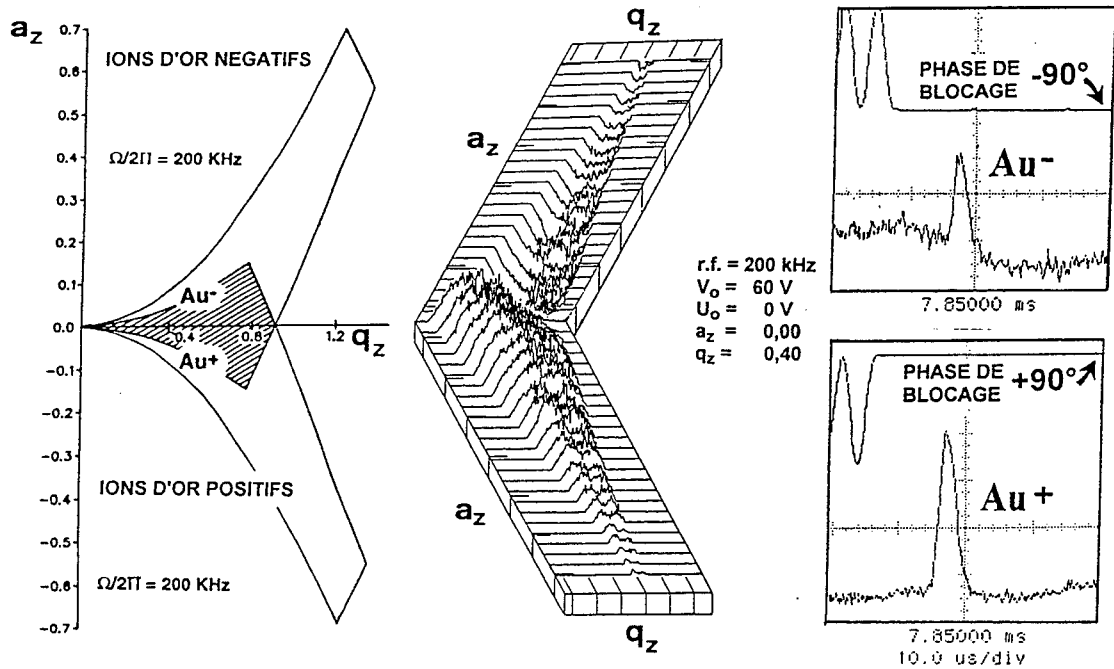


FIGURE C.I.1-1

CONFINEMENT CONCOMITANT DES IONS POSITIFS ET NEGATIFS D'OR

Les courbes ont été obtenues à des valeurs fixes de U_0 , en balayant V_0 entre 30 et 80 V (modulation d'amplitude par un signal en dents de scie). Le nombre d'ions à chaque point ayant été détecté par éjection après blocage de la r.f. sur son amplitude maximum, la hauteur du pic mesuré est influencée par la valeur de l'amplitude V_0 à ce point. La représentation en perspective, (Fig. C.I.1-1, courbes en positif pour Au^+ et en creux pour Au^-), illustre la superposition des deux diagrammes de stabilité. La figure C.I.1-1 montre aussi deux enregistrements qui présentent des signaux obtenus pour les deux ions Au^+ et Au^- confinés au même point de fonctionnement tel que $a_z = 0$.

Pour la détection, il suffit tout simplement de changer de π la phase de blocage de la r.f. et d'adapter la polarisation du multiplicateur d'électrons.

c. Diagramme de stabilité de l'ion Au^- .

Le diagramme de stabilité de l'ion Au^- a été exploré avec plus de précision (Fig. C.I.1-2) sur le domaine du confinement optimal. Dans ce but, l'amplitude V_0 a été balayée entre 30 et 80 V en 25 pas et, à chaque pas, la composante continue, U_0 , a été balayée sur 200 pas entre -12 V et +10 V.

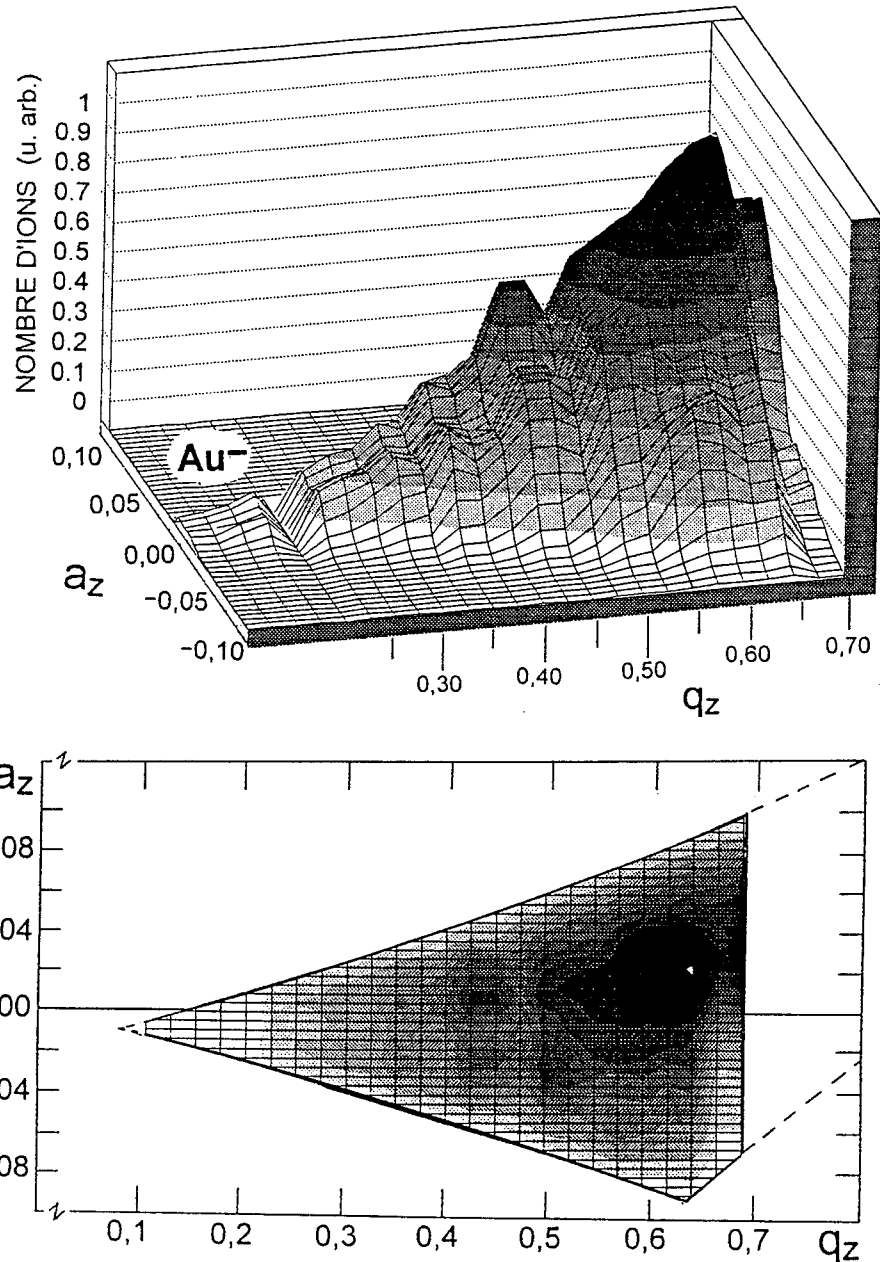


FIGURE C.I.1-2

DIAGRAMME DE STABILITE DE L'ION NEGATIF D'OR. DISTRIBUTION DES COURBES DE NIVEAU

La détection a été effectuée par impulsion d'extraction de 320 V. La fréquence a été maintenue constante et égale à 200 kHz. La durée de

confinement était de 50 ms.

Des calculs (Baril et Septier 1974; André et Vedel 1978), confirmés par des expériences (Iffländer et Werth 1978; Vedel *et al.* 1981), ont montré que, dans les trappes hyperboloïdales, la zone d'efficacité optimale de confinement (pour des ions positifs) se trouve à $a_z = -0,03 \pm 10\%$ et $q_z = 0,55 \pm 15\%$.

En regardant la distribution des courbes de niveau, on peut constater que, dans la mesure où les facteurs de correction introduits dans le calcul de a_z et q_z , sont valables, la zone d'efficacité optimale est la même ($a_z \cong 0,02$ et $q_z \cong 0,62$).

L'existence des accidents de relief, vallées profondes d'instabilité et pics de stabilité secondaires, a été remarquée aussi pour les ions positifs d'argon (Fig. C.I.1-4) ou de xénon.

Ces phénomènes sont probablement le résultat de résonances déstabilisatrices (voir aussi Fig. B.IV.1-1 et commentaires) produites par des combinaisons entre le potentiel quadrupolaire et ses termes supérieurs: hexapôle, octupôle, dodecapôle (Franzen 1993). Des mesures récentes, (Alheit *et al.* 1995) menées avec une haute résolution à la fois sur les deux directions, a_z , q_z , ont mis en évidence des "canyons" profonds et étroits d'instabilité.

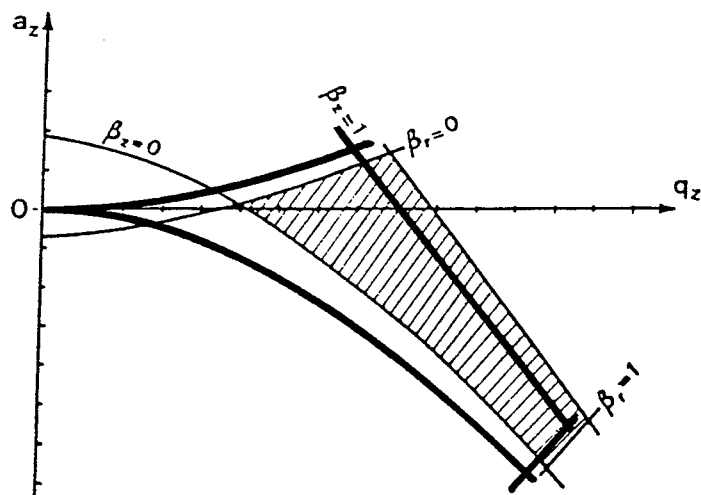
d. Effet de la charge d'espace

Un point intéressant des diagrammes de stabilité est *l'apex* (Fig. C.I.1-3), qui correspond à l'intersection des courbes $\beta_z = 0$ et $\beta_r = 0$.

L'hypothèse de départ dans la déduction des équations fondamentales (Cf. A.I.1-2), est que la densité de charge à l'intérieur de la trappe est nulle, c'est à dire que chaque ion ne subit que l'effet du champ de confinement et qu'il n'est pas influencé par le champ produit par les autres ions présents. En fait, cette hypothèse n'est pas justifiée quand le nombre d'ions confinés est grand. L'interaction entre les ions est décrite comme un effet de "charge d'espace". Ceci peut être considéré comme équivalent à une modification de la tension continue appliquée entre les chapeaux et l'anneau de la trappe. L'effet est déstabilisateur, la fréquence du mouvement séculaire est modifiée et, par conséquent, les courbes $\beta_z = 0$ et $\beta_r = 0$ glissent par rapport à leur position théorique (Fig. C.I.1-3), de telle sorte que le domaine de stabilité rétrécit.

La mesure du décalage de l'apex peut être utile dans l'estimation du nombre d'ions (Schuessler *et al.* 1969), ou bien de la densité du nuage d'ions et de sa température (Meis *et al.* 1988). Le décalage parallèle à l'axe q_z ,

mesurés par différents auteurs (Todd *et al.* 1980; Alheit *et al.* 1995), peut atteindre et même dépasser 0,3. Ces mesures ont été effectuées sur des trappes confinant un seul type d'ions à la fois.



D'après Schwebel *et al.* 1975

FIGURE C.I.1-3

MODIFICATION DU DIAGRAMME DE STABILITE DUE A LA CHARGE D'ESPACE IONIQUE
 POSITION ET ASPECT DU DIAGRAMME DE STABILITE IDEAL (TRAITS EPAIS)
 DECALAGE DE LA POSITION DE L'APEX (TRAITS FINS) ET RETRECISSEMENT DU
 DIAGRAMME DE STABILITE (HACHURE)

Sur nos diagrammes de stabilité, nous avons déterminé la position de l'apex par l'extrapolation des courbes pour lesquels le nombre d'ions confinés est inférieur à 5 % de son maximum.

Dans ces conditions, le décalage que nous obtenons pour le diagramme de stabilité de l'ion Au^+ , (Fig. C.I.1-2) est de 0,1 unités au plus. Le léger décalage parallèle à l'axe a_z , déjà observé (Todd *et al.* 1980), pourrait être dû à une asymétrie de la trappe, causée par l'accumulation de charges parasites sur les électrodes.

e. Effet du confinement d'ions de charge opposée.

La figure C.I.1-4 présente une exploration du domaine de stabilité pour des ions d' Ar^+ créés par impact électronique et confinés pour une période de 30 ms, à 435 kHz. (Voir aussi en Fig. C.I.2-1 la variation du nombre absolu d'ions au long de l'axe q_z).

Le diagramme de stabilité (Fig. C.I.1-4) a été représenté dans un réseau de points a_{zi} , q_{zi} calculés avec le même coefficient A_2 . L'allure du diagramme de stabilité nous autorise l'extrapolation, même si les points de mesure ne couvrent pas tout le domaine. Le décalage de l'apex, obtenu par

extrapolation, est compris entre 0,25 et 0,30. Ces valeurs sont significativement supérieures au décalage observé pour les ions d'or (Fig. C.I.1-2).

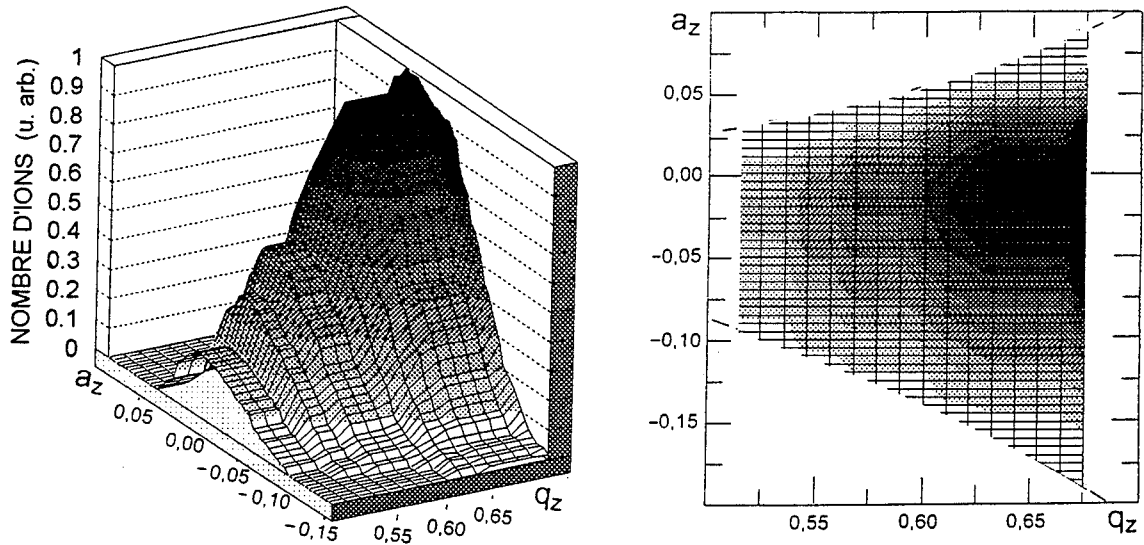


FIGURE C.I.1-4

DIAGRAMME DE STABILITE ET DISTRIBUTION DES COURBES DE NIVEAU POUR DES IONS D'ARGON

Le fait que le déplacement de l'apex (rétrécissement plus faible du domaine de stabilité) est plus faible pour l'ion d'or que pour celui de l'argon ou du xénon est vraisemblablement dû au confinement concomitant des ions d'or positifs et négatifs (Schermann et Major 1978; Watanabe *et al.* 1992).

f. Effet de la polarisation des électrodes auxiliaires.

Une partie des mesures de photodétachement ayant été exécutées sur des ions Au^+ confinés dans une configuration de la trappe où les électrodes auxiliaires se trouvaient connectées aux chapeaux, et mises à la masse, nous avons jugé utile d'étudier le domaine de stabilité dans ces conditions.

La figure C.I.1-5 présente des enregistrements effectués à des valeurs fixes de U_0 . Chaque courbe a été obtenue par le balayage de la tension V_0 entre 275 V et 45 V en 200 pas égaux (autres paramètres : fréquence r.f. 300 kHz, durée de confinement 50 ms, détection par impulsions d'extraction de 400 V).

En gardant la représentation dans un espace (a_z, q_z) on est confronté au problème du coefficient de correction pour le calcul des points de fonctionnement a_{zi}, q_{zi} . La valeur obtenue par simulation pour le potentiel au

centre de la trappe représente 39% de sa valeur sur la bague.

Après conversion en unités a_z , q_z , les séries de mesures étant obtenues à des valeurs fixes de la composante continue du champ, U_0 , sont des "coupes" du diagramme de stabilité parallèles à l'axe q_z . Ces courbes ont été portées sur la figure C.I.1-5.

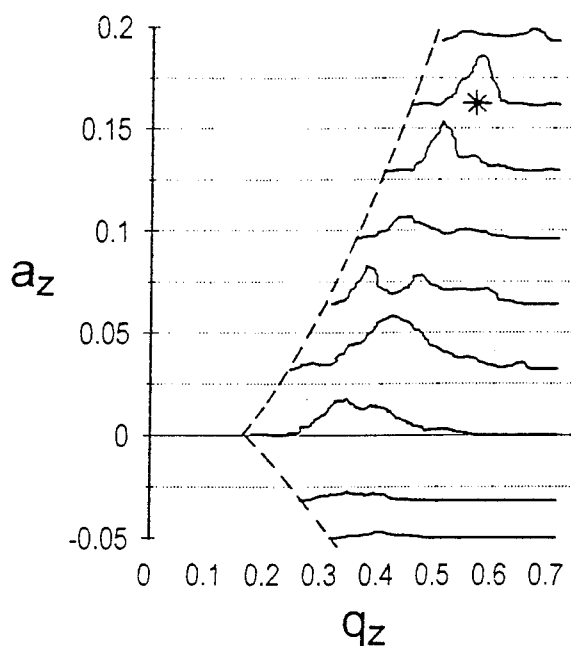


FIGURE C.I.1-5

DIAGRAMME DE STABILITE (COUPES) DE L'ION NEGATIF D'OR DANS LA TRAPPE AVEC LES ELECTRODES AUXILIAIRES CONNECTEES AUX CHAPEAUX. LE SYMBOLE * MARQUE LE POINT DE FONCTIONNEMENT UTILISE POUR LE CONFINEMENT DES IONS D'OR NEGATIFS PENDANT LES EXPERIENCES DE PHOTODETACHEMENT. A CE POINT LE CONFINEMENT D'IONS D'OR POSITIFS EST EXCLU

La polarisation des électrodes auxiliaires au même potentiel que les chapeaux, qui est équivalente à une extension de la surface des chapeaux, donne des "accidents de relief" du diagramme de stabilité plus profonds. De plus, le domaine de stabilité est rétréci.

C.I.2. NOMBRE D'IONS CONFINES.

Comme nous l'avons mentionné au chapitre précédent, la mesure du décalage de l'apex, dû à la charge d'espace, peut être utilisée comme estimation indirecte du nombre d'ions confinés dans une trappe.

Ce type de mesure (Meis *et al.* 1988) suppose que:

- tout décalage entre la fréquence séculaire mesurée et sa valeur calculée est imputable uniquement à la charge d'espace,
- la charge d'espace totale est produite par une seule espèce d'ions.

Dans de nombreuses situations, par exemple le confinement concomitant des ions de charge opposée (Fig. C.I.1-1), ces conditions ne sont pas remplies.

Nous avons recours à l'estimation directe du nombre total d'ions par blocage de la r.f. sur sa valeur crête (élongation maximale). Le nombre d'ions a été obtenu en divisant l'aire du signal produit par les ions éjectés vers le détecteur par l'aire du signal produit par un ion individuel (étalonnage du détecteur). La valeur obtenue, corrigée par le facteur de transparence des grilles et multipliée par deux, représente le nombre d'ions dans la trappe au moment de l'éjection.

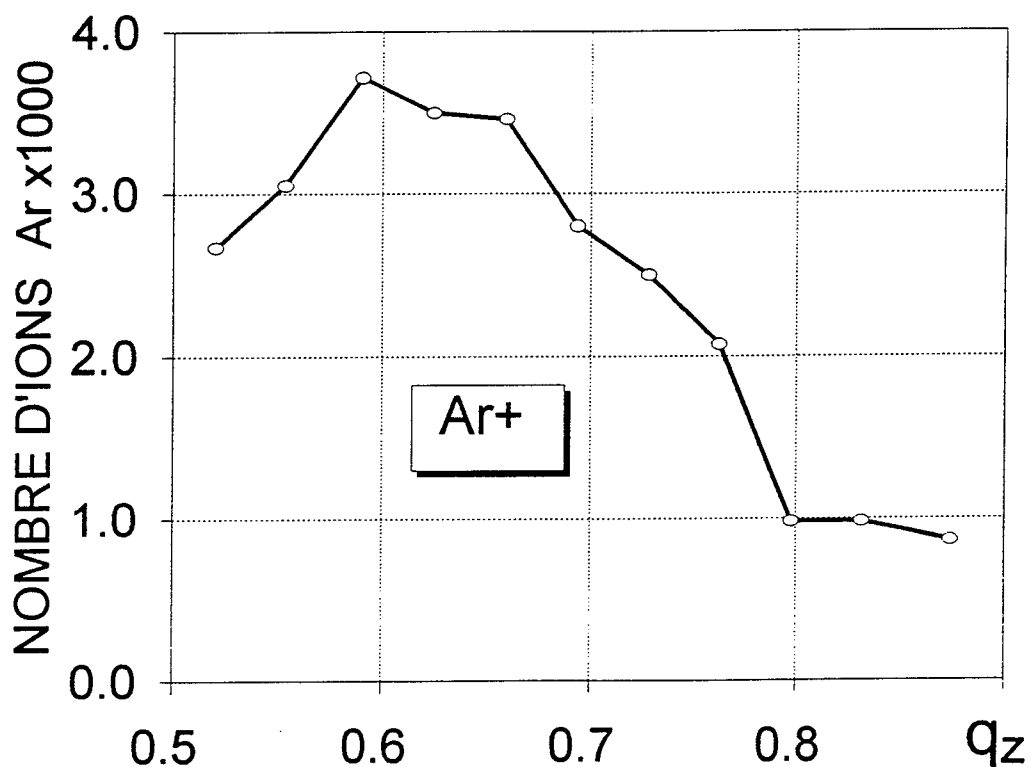


FIGURE C.I.2-1

NOMBRE ABSOLU D'IONS D'ARGON CONFINES DANS LA TRAPPE (COUPE DU DIAGRAMME DE STABILITE LE LONG DE L'AXE q_z)

L'étalonnage du détecteur a été fait en intégrant l'aire du signal (tension x temps) produit par le bombardement de la cathode (première dynode) par un ion individuel d'argon. Les ions Ar^+ ont été produits par le bombardement du gaz argon sous faible pression, introduit dans l'enceinte à l'aide de la microvanne piézoélectrique, avec des électrons fournis par la cathode de la jauge de pression. Le signal a été mesuré en couplant directement la sortie du multiplicateur d'électrons à un oscilloscope numérique rapide (2 Gigaéchantillons/s).

La figure C.I.2-1 présente la variation du nombre d'ions Ar^+ avec le point de fonctionnement sur l'axe q_z . Cette courbe correspond à une "coupe" du diagramme de stabilité (C.I.1-4) pour laquelle le nombre d'ions est donné en valeur absolue.

C.I.3. DUREE DE CONFINEMENT.

Pour des expériences sur le photodétachement des ions négatifs, la durée de confinement n'est pas en soi un paramètre critique. Il est pourtant nécessaire que les mesures soient effectuées sur une population d'ions qui se trouve dans un état de quasi-équilibre.

Vedel *et al.* (1981) ont constaté que les durées de confinement les plus longues sont obtenues à des points du diagramme de stabilité pour lesquels le puits de potentiel est sphérique. Le lieu des points pour lesquels la profondeur du puits de potentiel est la même dans toutes les directions est une courbe qui, dans le cas des ions négatifs, passe légèrement au-dessus de l'axe q_z . L'ensemble des points de fonctionnement qui se trouvent sur cette courbe et dans la région avoisinant les deux cotés de la courbe est appelé, par ces auteurs, *domaine isotrope*.

Nous avons étudié la durée de confinement des ions d'or sur une période comprise entre 0 et 3,2 s.

En examinant des séries d'enregistrements obtenues dans différentes conditions de confinement, nous avons constaté qu'en dehors d'une période de l'ordre de 0,03 s, pendant laquelle le nombre d'ions confiné chute brutalement, l'allure générale des courbes de variation temporelle du nombre d'ions confinés correspond à une exponentielle. Quand les conditions de confinement sont telles que des ions négatifs et positifs d'or peuvent être confinés simultanément, la variation exponentielle est interrompue entre 0,1 et 0,25 s environ, par un palier. Ce phénomène a été enregistré dans toutes nos études sur la durée de confinement de ions d'or, quels que soient la fréquence de confinement (200, 250 ou 325 kHz), le mode de couplage de la r.f., ou le mode de détection.

La figure C.I.3-1 présente la portion comprise entre 0 et 600 ms des différentes courbes de variation temporelle du nombre d'ions Au^+ (symboles pleins) et d'ions Au^- (symboles vides) pour des points de fonctionnement voisins de l'axe q_z . Chaque courbe représente la moyenne de plusieurs séries de mesures. Les trois courbes présentées pour chacun des deux ions d'or ont été enregistrées pour la même valeur de q_z ($\Omega/2\pi = 325$ kHz et $V_0 = 215$ V), et pour trois valeurs différentes de a_z . Le premier point (symbole triangle) se trouve dans le domaine isotrope, le second (symbole carré) est son symétrique par rapport à l'axe q_z et le troisième, ($a_z = 0$, symbole rond), se trouve sur l'axe. Dans tous les cas, les conditions de confinement sont telles que des

ions d'or positifs et négatifs peuvent être confinés simultanément.

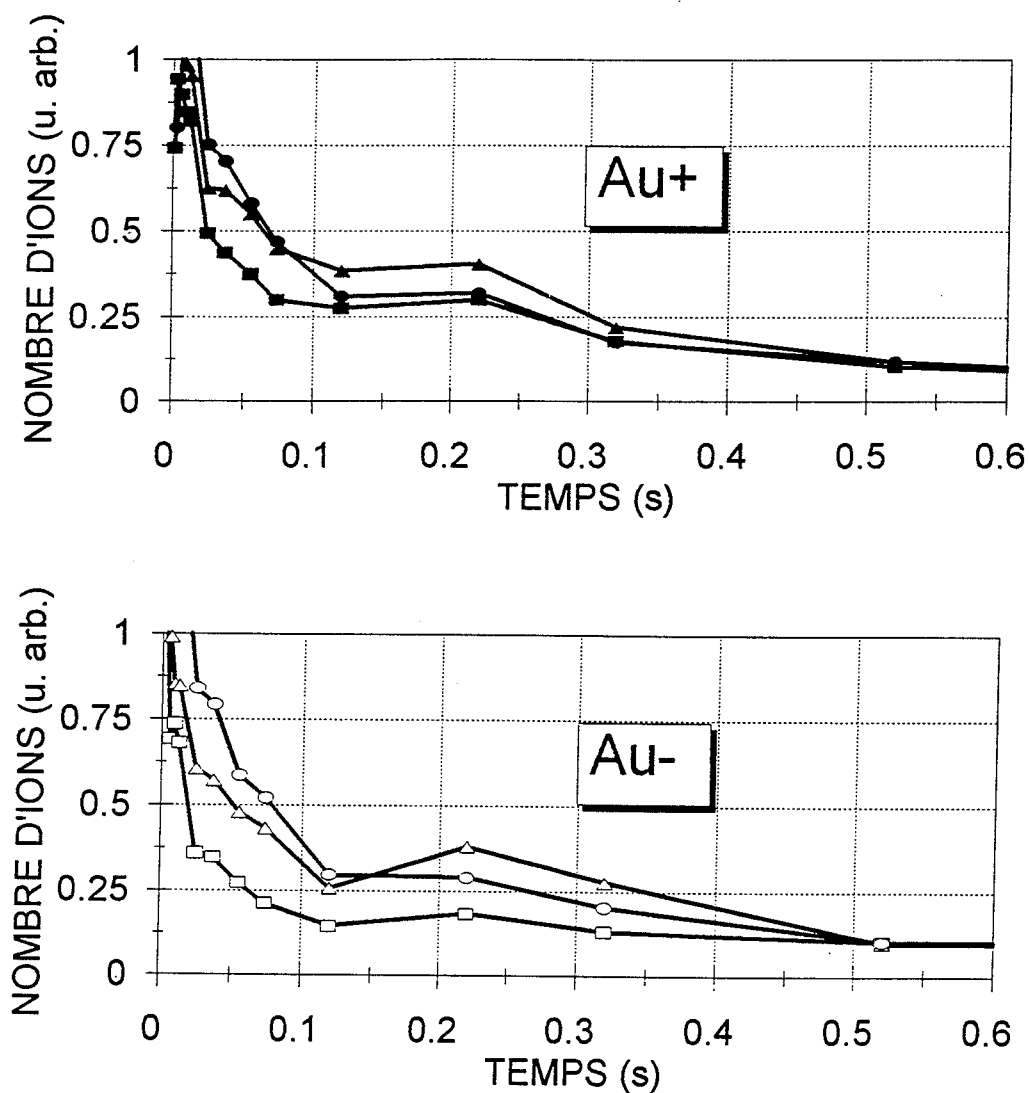


FIGURE C.I.3-1

DUREE DE CONFINEMENT D'IONS POSITIFS ET NEGATIFS D'OR CONFINES
SIMULTANEMENT

L'explication que nous proposons pour l'apparition du palier, est basée sur un effet de neutralisation transitoire de la charge d'espace par la présence d'un nombre égal d'ions Au^+ et Au^- . En confinant simultanément des ions de charge opposée, Tl^+ et I^- , Schermann et Major (1978) ont constaté que la diminution de la charge d'espace apportée par la présence d'ions I^- a pour résultat l'augmentation de la durée de confinement des ions Tl^+ .

Notons que les ions Tl^+ et I^- étaient créés au même instant par la décomposition de l'iodure de thallium, ce qui n'est pas nécessairement le cas pour les ions d'or de signes opposés créés par impact laser. De plus, les ions

Au^- sont plus fragiles que les ions I^- (rapport des affinités électroniques 0,74).

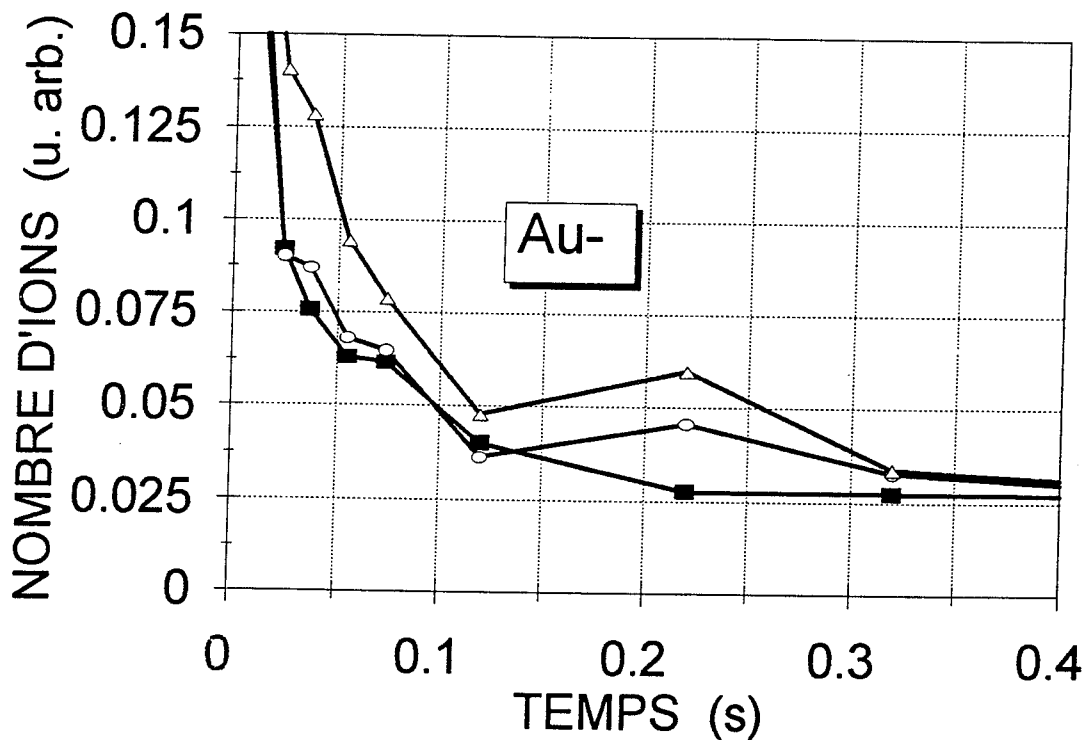


FIGURE C.I.3-2

VARIATION DE LA DUREE DE CONFINEMENT D'IONS NEGATIFS D'OR CONFINES EN PRESENCE (SYMBOLES VIDES) ET EN L'ABSENCE (■), D'IONS POSITIFS

On peut penser qu'après la période de thermalisation, la cohabitation des ions positifs et négatifs d'or évolue vers un équilibre, qui est détérioré au fur et à mesure que les ions Au^- subissent des processus de détachement. Autrement dit, le palier serait le résultat de l'annihilation de la charge d'espace autour du point de croisement des courbes de la variation temporelle des nombres d'ions d'or négatifs et positifs.

L'augmentation apparente du nombre d'ions dans la trappe ne serait que le résultat du fait qu'à ce moment le paquet d'ions est moins étalé et donc la hauteur du signal d'ions est plus grande.

La relation entre la coexistence des ions d'or de charge opposée et l'apparition du plateau est mise en évidence par le fait qu'à des points de fonctionnement où le confinement d'un des deux ions est très faible, le palier

n'existe plus.

La figure C.I.3-2 présente des courbes de durée de confinement enregistrées pour trois points de fonctionnement avec le même paramètre $q_z \cong 0,7$ mais pour différentes valeurs de a_z . Quand le point de fonctionnement se trouve sur l'axe (symbole rond) ou à une valeur de $a_z \cong -0,06$ (symbole triangle) pour laquelle le confinement des deux ions est possible, le palier est présent. Par contre, pour le point symétrique $a_z \cong 0,06$ (symbole carré), qui se trouve placé à l'intérieur du domaine de stabilité des ions Au^- , mais pour lequel le confinement des ions Au^+ est peu probable, la stabilisation temporaire n'existe plus.

C.II. ANALYSE DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DU NUAGE D'IONS

Bon nombre d'utilisations des trappes: mesures de précision sur la structure des ions, études des collisions, étalons de fréquence, est conditionné par la connaissance de la distribution des positions et des vitesses des ions. De même, la mise en oeuvre des techniques de refroidissement suppose la détermination de l'énergie cinétique moyenne du nuage.

Il peut être intéressant de rappeler que, pour certaines mesures spectroscopiques de haute précision, l'utilisation des trappes permet de s'affranchir de l'effet Doppler du premier ordre. En choisissant pour la raie observée une fréquence basse, dans le domaine des micro-ondes, on peut se placer dans des conditions où l'amplitude d'oscillation des ions est très petite par rapport à la période du rayonnement (*régime Lamb-Dicke*). La précision des mesures n'est plus affectée que par l'effet Doppler relativiste, du deuxième ordre (McGuire *et al.* 1978; Cutler *et al.* 1985; Meis *et al.* 1989).

C.II.1. DISTRIBUTION DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE TEMPERATURE D'UN NUAGE D'IONS

a. Thermalisation d'un gaz d'ions par autocollisions

Dans un gaz d'ions (plasma) les vitesses et les énergies des ions tendent à se redistribuer (relaxer) par des collisions ion-ion; après un certain temps, une distribution maxwellienne est atteinte à l'intérieur du nuage (McDonald *et al.* 1957). On définit une constante de *temps d'autocollision*, τ_c , connue aussi sous le nom de *temps de relaxation* ou *constante de Spitzer*, comme le *temps moyen nécessaire pour qu'une particule, ayant une énergie égale à l'énergie moyenne, subisse une déviation de 90° par rapport à sa trajectoire et un changement d'énergie de 100%*. Une valeur approximative est donnée par:

$$(C.II.1) \quad \tau_c = \frac{11,4 \text{ m}^{1/2} \text{ T}^{3/2}}{nz^4 \ln \Lambda}$$

où z est le nombre de charges élémentaires portées par l'ion, n la densité du nuage, et Λ , appelée aussi constante de plasma, est définie comme le rapport entre la distance à partir de laquelle l'interaction coulombienne d'un ion avec ses voisins est écrantée et un paramètre d'impact (qui dépend de la

température, de la charge et de la densité). La valeur $\ln\Lambda$ est généralement comprise entre 10 et 30. (pour des ions mono-chargés, avec une densité de 10^6 ions/cm³ et une température de 10^4 K, $\ln\Lambda \cong 15$).

A une température $T = 10^4$ K, l'estimation de la constante de Spitzer, pour un nuage d'ions Ar⁺ ($m = 39$, $z = q/e = 1$), avec une densité $n = 10^6$ ions/cm³, donne une valeur de l'ordre de 4 s.

Des simulations (Kho 1985) ont montré qu'une distribution maxwellienne est établie avec une déviation de 10% à partir d'un temps égal à cinq fois la constante de Spitzer et qu'il est nécessaire d'attendre une durée de thermalisation égale à $12 \tau_c$ pour que la déviation soit de 1%.

En l'absence de tout autre processus de thermalisation, le concept de température du nuage d'ions n'a de sens que, dans la mesure où la durée de confinement est bien supérieure au temps d'autocollision.

Dans une trappe, l'équilibre thermique est le résultat du bilan de plusieurs processus: évaporation (neutralisation) sur les électrodes, collisions avec le gaz résiduel (ou avec un gaz tampon), chauffage par absorption d'énergie dans le champ r.f.

b. Distribution de l'énergie cinétique moyenne des ions confinés dans une trappe

Le concept de température d'un nuage d'ions confiné dans une trappe a été introduit par Dehmelt (1967). Il propose un modèle, qui ignore à la fois les collisions des ions avec les molécules du gaz environnant et l'effet de chauffage du nuage produit par la radiofréquence, considère que le nuage évolue vers une distribution dans laquelle la répulsion due à la charge d'espace est équilibrée par la force de confinement. Dans ce cas, le nuage d'ions possède une densité uniforme et son rayon est déterminé par le nombre d'ions et par les dimensions du puits de confinement.

Un modèle plus élaboré (André 1976), prend en considération une distribution gaussienne des ions à l'intérieur du nuage, ainsi que les collisions entre les ions et les molécules de gaz. La distribution gaussienne des ions à l'intérieur du nuage a été mise en évidence expérimentalement (Knight et Prior 1979; Schaaf *et al.* 1981). Le modèle d'André, qui ignore le chauffage r.f. aboutit à la conclusion qu'à l'équilibre la température du nuage approche la température du gaz ambiant.

Des mesures de température ont montré qu'à des profondeurs du puits de potentiel $\mathcal{D} \approx 10$ V les températures sont de l'ordre de 10^4 K (Church et Dehmelt 1969, Iffländer et Werth 1977).

Considérons l'ion comme un oscillateur individuel, oscillant autour d'une position x_i , à une fréquence ω_i et avec une vitesse v_i . ($i=1,2,3$ ou les trois directions d'un repère cartésien: x,y,z)

Si les distributions des positions et des vitesses des ions suivant la direction x_i sont des gaussiennes ayant les paramètres de largeur \tilde{x}_i et \tilde{v}_i respectivement, alors la probabilité qu'un ion ait une vitesse \mathbf{v} et une position \mathbf{r} est égale à:

$$(C.II.1-2) \quad P(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \prod_{i=1,3} \frac{\exp\left\{-\left[\left(\frac{x_i}{\tilde{x}_i}\right)^2 + \left(\frac{v_i}{\tilde{v}_i}\right)^2\right]\right\}}{\pi \tilde{x}_i \tilde{v}_i}$$

L'énergie totale de l'ion est:

$$(C.II.1-3) \quad \mathcal{E}(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \mathcal{E}_c(\mathbf{v}) + \mathcal{E}_p(\mathbf{r}) \text{ avec:}$$

$$(C.II.1-4) \quad \varepsilon_c(\mathbf{v}) = \frac{1}{2}m \sum_{i=1,3} (v_i)^2$$

$$\varepsilon_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}m \sum_{i=1,3} \omega_i^2 (x_i)^2$$

Comme le mouvement individuel de chaque ion est harmonique, les valeurs moyennes de son énergie cinétique et de son énergie potentielle sont égales.

$$(C.II.1-5) \quad \tilde{v}_i = \omega_i \tilde{x}_i$$

Pour chaque degré de liberté on peut définir un paramètre qui a le sens d'une température (André et Vedel 1977) et qui est proportionnel à l'énergie cinétique moyenne correspondante. Conformément à la loi de l'équipartition de l'énergie, les températures sur les trois directions sont égales et la largeur de la distribution des vitesses est la même pour toutes les directions, $\tilde{v}_i = \tilde{v}$, pour tout i .

c. Propriétés statistiques d'un nuage d'ions à l'équilibre thermique

Nous avons vu que le concept de l'ion comme un oscillateur harmonique (Cf. A.I.3), permet la description de son mouvement dans la trappe en fonction des paramètres du mouvement séculaire. Dans ce qui suit, nous allons présenter le traitement donné par Crubellier (1990).

La position $x_i(t)$ d'un ion dans un potentiel quadrupolaire oscillant est donnée par la formule:

$$(C.II.1-6) \quad x_i(t) = x_i^s F_i(t) - \frac{\dot{x}_i^s}{\omega_i} G_i(t)$$

où x_i^s , \dot{x}_i^s et ω_i sont respectivement les paramètres séculaires de position, vitesse et fréquence sur la direction considérée. Le paramètre de position x_i^s est une fonction harmonique, $x_i^s = (x_i^s)_m \cos(\omega_i t - \phi_i)$, du temps.

Les fonctions F_i et G_i sont des fonctions périodiques du temps, de même période que le champ r.f. de confinement. Elles dépendent des paramètres a_i , q_i de la trappe, mais non des conditions initiales. Leur développement en série de Fourier peut être calculé par itération.

Le mouvement d'un ion peut donc être décrit aussi bien par sa position et sa vitesse (x_i et \dot{x}_i), que par sa position et sa vitesse séculaires (x_i^s et \dot{x}_i^s).

En effet:

$$(C.II.1-7) \quad \begin{pmatrix} x_i \\ \dot{x}_i \\ \frac{\dot{x}_i}{\omega_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_i & -G_i \\ G_i + \frac{\dot{F}_i}{\omega_i} & F_i - \frac{\dot{G}_i}{\omega_i} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i^s \\ \dot{x}_i^s \\ \frac{\dot{x}_i^s}{\omega_i} \end{pmatrix} \quad \text{et}$$

$$(C.II.1-8) \quad \begin{pmatrix} x_i^s \\ \dot{x}_i^s \\ \frac{\dot{x}_i^s}{\omega_i} \end{pmatrix} = \frac{1}{D_i} \begin{pmatrix} F_i - \frac{\dot{G}_i}{\omega_i} & G_i \\ -\left(G_i + \frac{\dot{F}_i}{\omega_i}\right) & F_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_i \\ \dot{x}_i \\ \frac{\dot{x}_i}{\omega_i} \end{pmatrix}$$

$$\text{avec: } D_i = F_i^2 + G_i^2 + G_i \frac{\dot{F}_i}{\omega_i} - F_i \frac{\dot{G}_i}{\omega_i}$$

Le champ électrique étant variable, l'énergie d'un ion n'est pas constante. Mais pour un ion isolé, qui se trouve en oscillation à la fréquence séculaire, l'énergie totale associée au mouvement séculaire (la somme de ses énergies cinétique et potentielle) s'écrit, (cf. C.II.1-4):

$$(C.II.1-9) \quad \mathcal{E}^s(\mathbf{r}^s, \dot{\mathbf{r}}^s) = \frac{1}{2} m \left[\left(\dot{x}_i^s \right)^2 + \omega_i^2 \left(x_i^s \right)^2 \right]$$

Dans ce qui suit nous allons admettre que la distribution statistique des coordonnées séculaires de l'ion est de la forme (C.II.1-2) en posant:

$$x_i = x_i^s, \quad \tilde{x}_i = \tilde{x}_i^s, \quad v_i = \dot{x}_i^s \quad \text{et} \quad \tilde{v}_i = \dot{\tilde{x}}_i^s \quad \text{et en considérant également que:}$$

$$(C.II.1-10) \quad \dot{\tilde{x}}_i^s = \omega_i \tilde{x}_i^s$$

Il est aussi utile de définir quelques propriétés statistiques du nuage d'ions.

Les propriétés statistiques d'un nuage d'ions, c'est à dire les **moyennes d'ensemble** des positions et des vitesses des ions « $\left\langle \left(x_i^s \right)^2 \right\rangle$ » et « $\left\langle \left(\dot{x}_i^s \right)^2 \right\rangle$ » dépendent du temps. Le symbole « $\langle \rangle$ » a la signification d'une double moyenne à la fois sur les positions et les vitesses. Pour un nuage d'ions qui se trouvent en interaction mutuelle et avec l'environnement, l'équilibre thermique est caractérisé par des propriétés stationnaires (André *et al.* 1979, Vedel *et al.* 1983, Vedel 1985). Ceci revient à dire que, pour le nuage confiné dans une trappe r.f., les propriétés statistiques des ions varient d'une

manière périodique avec la radiofréquence et dépendent donc seulement de la phase du champ r.f.

La figure C.II.1-1 présente la variation des coefficients v^2 , μ^2 et σ avec la phase, φ , de la radiofréquence.

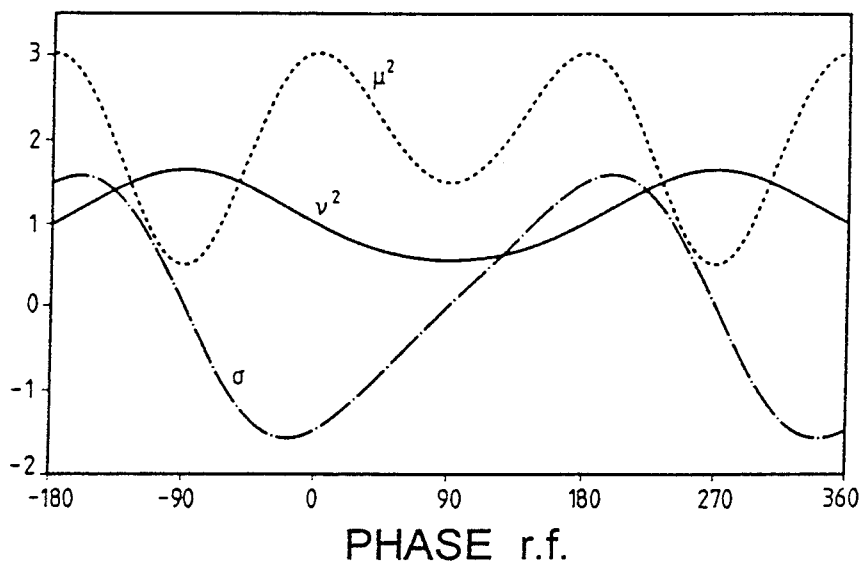


FIGURE C.II.1-1

VARIATION DES COEFFICIENTS CARACTERISTIQUES DU MOUVEMENT (AXIAL)

v^2 REPRESENTE LA LARGEUR DE LA DISTRIBUTION DES POSITIONS

μ^2 REPRESENTE LA LARGEUR DE LA DISTRIBUTION DES VITESSES

σ REPRESENTE LA CORRELATION ENTRE LA POSITION ET LA VITESSE D'UN ION

Considérons la **valeur moyenne sur une période r.f.** de ces moyennes

d'ensemble $\overline{\langle x_i^s \rangle^2}$ et $\overline{\langle \dot{x}_i^s \rangle^2}$ respectivement. Le symbole $\overline{\quad}$ a la signification de la moyenne sur une période r.f.

Comme le mouvement séculaire est harmonique, il résulte (Cf. C.II.1-5):

$$(C.II.1-11) \quad \overline{\langle \dot{x}_i^s \rangle^2} = \omega_i^2 \overline{\langle x_i^s \rangle^2}$$

Supposant que les paramètres de position et de vitesse du mouvement séculaire ne sont pas corrélés, on peut écrire sur la base des relations C.II.1-7 et C.II.1-8:

$$\begin{aligned} \langle x_i^2 \rangle &= v_i^2 \langle (x_i^s)^2 \rangle \\ \langle \dot{x}_i^2 \rangle &= \omega_i^2 \mu_i^2 \langle (x_i^s)^2 \rangle \\ \langle x_i \dot{x}_i \rangle &= \omega_i \sigma_i \langle (x_i^s)^2 \rangle \end{aligned}$$

(C.II.1-12)

les valeurs moyennes des termes du membre de droite de l'équation étant constantes et les coefficients μ_i^2 , v_i^2 et σ étant des fonctions de période $2\pi/\Omega$.

Les coefficients μ_i^2 , v_i^2 et σ sont donnés par les relations:

$$\begin{aligned} v_i^2 &= F_i^2 + G_i^2 \\ \mu_i^2 &= \left(F_i - \frac{\dot{G}_i}{\omega_i} \right)^2 + \left(G_i + \frac{\dot{F}_i}{\omega_i} \right)^2 \\ \sigma_i &= \frac{F_i \dot{F}_i + G_i \dot{G}_i}{\omega_i} \end{aligned}$$

(C.II.1-13)

d. Températures de l'ensemble d'ions confinés.

En considérant la valeur moyenne sur une période r.f. de l'énergie cinétique moyenne des ions sur une direction donnée, on peut définir, sur chaque direction, un paramètre qui a la dimension d'une température. Nous allons appeler ce paramètre T_i , *température ionique moyenne*.

$$\frac{1}{2} k T_i = \frac{1}{2} m \overline{\dot{x}_i^2}$$

(C.II.1-14)

On définit aussi, pour chaque degré de liberté, une *température séculaire*:

$$\frac{1}{2} k T_i^s = \frac{1}{2} m \langle (\dot{x}_i^s)^2 \rangle$$

(C.II.1-15)

Le deux températures sont reliées par la valeur moyenne du coefficient μ_i^2 , au cours de la période r.f.

$$(C.II.1-16) \quad T_i = \overline{\mu_i^2} T_i^s$$

D'une manière analogue, on va définir une *température instantanée* $T_i(\varphi)$, où φ désigne la phase de la r.f. Cette température varie périodiquement avec la radiofréquence et est reliée à la température séculaire par la valeur du coefficient $\mu_i^2(\varphi)$. Le paramètre $\mu_i^2(\varphi)$ représente la largeur de la distribution à la phase φ considérée:

$$(C.II.1-17) \quad T_i(\varphi) = \mu_i^2(\varphi) T_i^s(\varphi)$$

C'est la valeur du paramètre $T_z(\varphi)$, sur la direction axiale, qui a été mesurée au cours de nos expériences (chapitre C.II.2). La valeur de la phase φ a été choisie de telle façon que la champ statique résiduel soit nul. Quand la composante continue U_0 est égale à zéro, la valeur de la phase φ est zéro ou π .

Pour comparer ces paramètres avec des températures déduites de l'élargissement Doppler (Knight et Prior 1978; Schaaf *et al.* 1981; Siemers *et al.* 1988; Yu 1989) nous allons définir une *température Doppler*, T_D .

En considérant uniquement la distribution axiale des vitesses on peut trouver l'expression analytique du *profil Doppler instantané*:

$$(C.II.1-18) \quad \mathcal{P}(\dot{z}) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \frac{\dot{z}}{z}} \exp\left[-\frac{\dot{z}^2}{2\langle\dot{z}^2\rangle}\right]$$

Les mesures fournissent un profil Doppler moyen; il est donc nécessaire d'intégrer sur une période r.f.:

$$(C.II.1-19) \quad \overline{\mathcal{P}(\dot{z})} = \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\Omega} dt \mathcal{P}(\dot{z})$$

Si la largeur à mi-hauteur du profil Doppler, est $\Delta\dot{z}$, la *température Doppler* est:

$$(C.II.1-20) \quad T_D = \frac{m \cdot (\Delta\dot{z})^2}{k \cdot 8 \ell n 2}$$

C.II.2 ANALYSE EXPERIMENTALE DE LA DISTRIBUTION DE VITESSES D'UN NUAGE D'IONS D'ARGON.

Dans ce chapitre, nous allons présenter des mesures comparatives des températures obtenues avec la méthode du temps de vol et avec la méthode du filtre de vitesses (Cf. B.IV.2b). Les mesures ont été exécutées sur des populations identiques d'ions Ar^+ . Plusieurs points de fonctionnement de la trappe (profondeurs du puits de confinement) ont été examinés.

La radiofréquence étant bloquée sur une phase telle que le champ à l'intérieur de la trappe soit nul, et le potentiel sur le filtre de vitesses étant nul, les ions se déplacent librement.

Les mesures ont été effectuées en choisissant la demi-période pendant laquelle le signal est plus fort (Fig. C.II.3-1), la corrélation entre la position et la vitesse, σ (Fig. C.II.1-1), étant favorable.

La température instantanée $T_z(\varphi)$ est déterminée à partir des mesures de temps de vol Δt_{exp} . Ce temps est défini (Fig. C.II.2-1) comme le retard du maximum du pic par rapport à l'instant du blocage de la r.f.

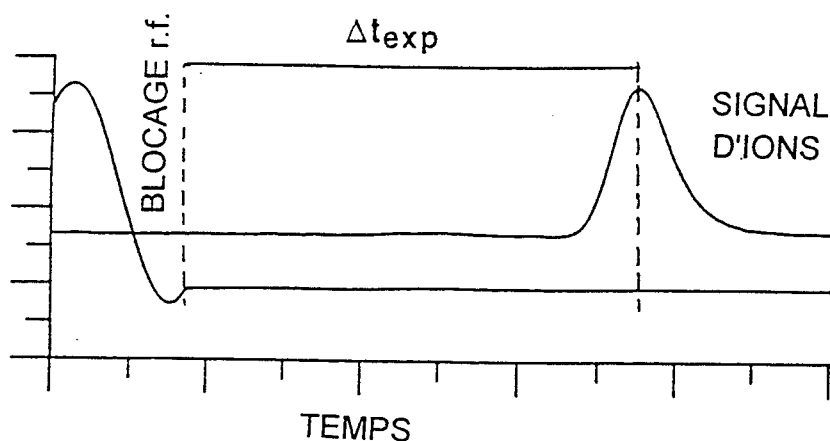


FIGURE C.II.2-1

RETARD DU PIC D'IONS EN CHAMP NUL (MESURE DU TEMPS DE VOL)

Pour déduire la température $T_z(\varphi)$ des valeurs mesurées Δt_{exp} on calcule théoriquement le profil de signal d'ions sur la base des distributions de vitesses et de positions données au § C.II.1b. On obtient ainsi la variation de la température instantanée $T_z(\varphi)$ en fonction du temps de vol, Δt_{th} . La valeur de T_z pour laquelle $\Delta t_{\text{th}} = \Delta t_{\text{exp}}$ est la température $T_z^{\text{vol}}(\varphi)$ du nuage.

La température obtenue par la méthode du champ retardateur variable,

$T_z^{\text{ret}}(\varphi)$, nécessite des mesures successives sur une série de nuages d'ions. On suppose donc que le profil du signal obtenu pour chaque valeur de la tension appliquée au filtre de vitesses (Fig. C.II.2-2) provient d'une population d'ions identique à la précédente.

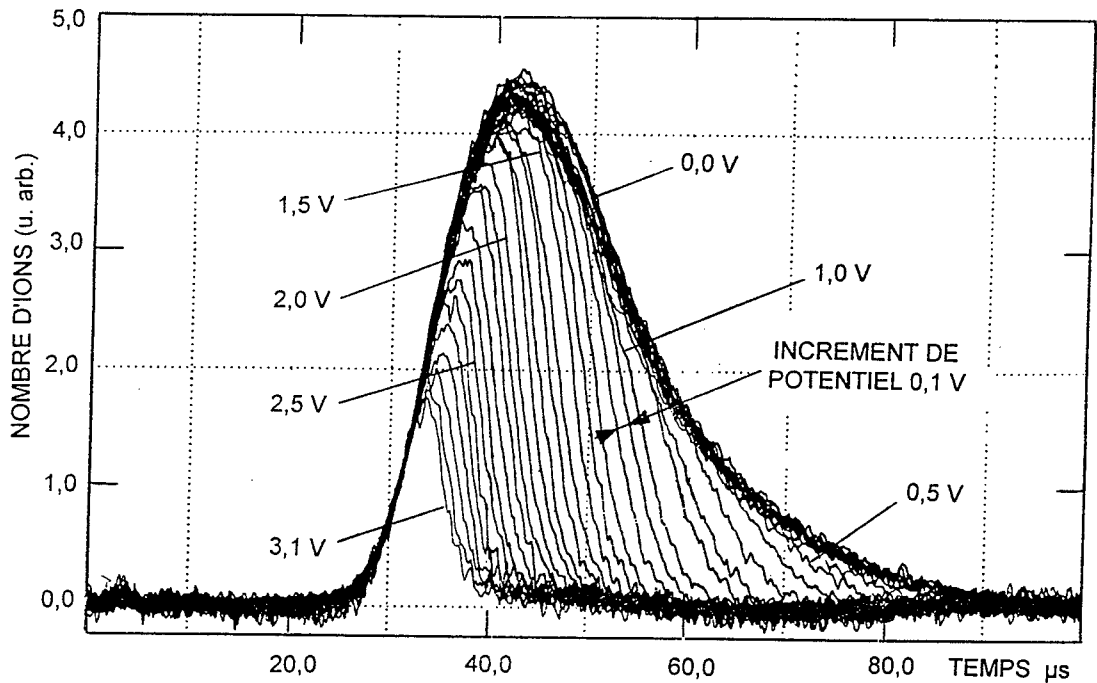


FIGURE C.II.2-2

ANALYSE DES VITESSES D'UN NUAGE D'IONS PAR CHAMP REPULSIF
 PROFILS DES SIGNAUX OBTENUS POUR DIFFERENTES VALEURS DU
 POTENTIEL D'ANALYSE

L'intégration du signal pour chaque profil, donne le nombre relatif d'ions arrivés sur le détecteur. La courbe théorique est ajustée aux données expérimentales par la méthode des moindres carrés (Fig. C.II.2-3).

La figure C.II.2-4 présente une comparaison des températures instantanées obtenues par les deux méthodes de mesure. On constate une corrélation acceptable entre les deux séries de valeurs, avec un décalage de l'ordre de 0,3 eV.

On peut expliquer ce désaccord par des effets qui peuvent se manifester conjointement:

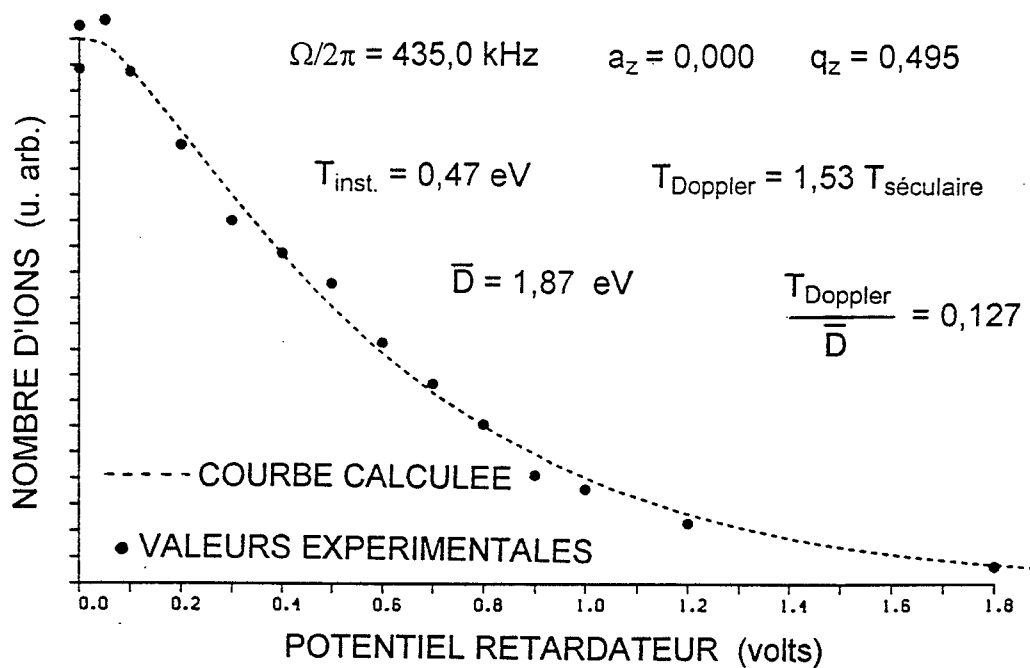


FIGURE C.II.2-3

VARIATION DU NOMBRE D'IONS ARRIVES SUR LE DETECTEUR EN FONCTION DU POTENTIEL D'ANALYSE. AJUSTEMENT PAR UNE COURBE THEORIQUE

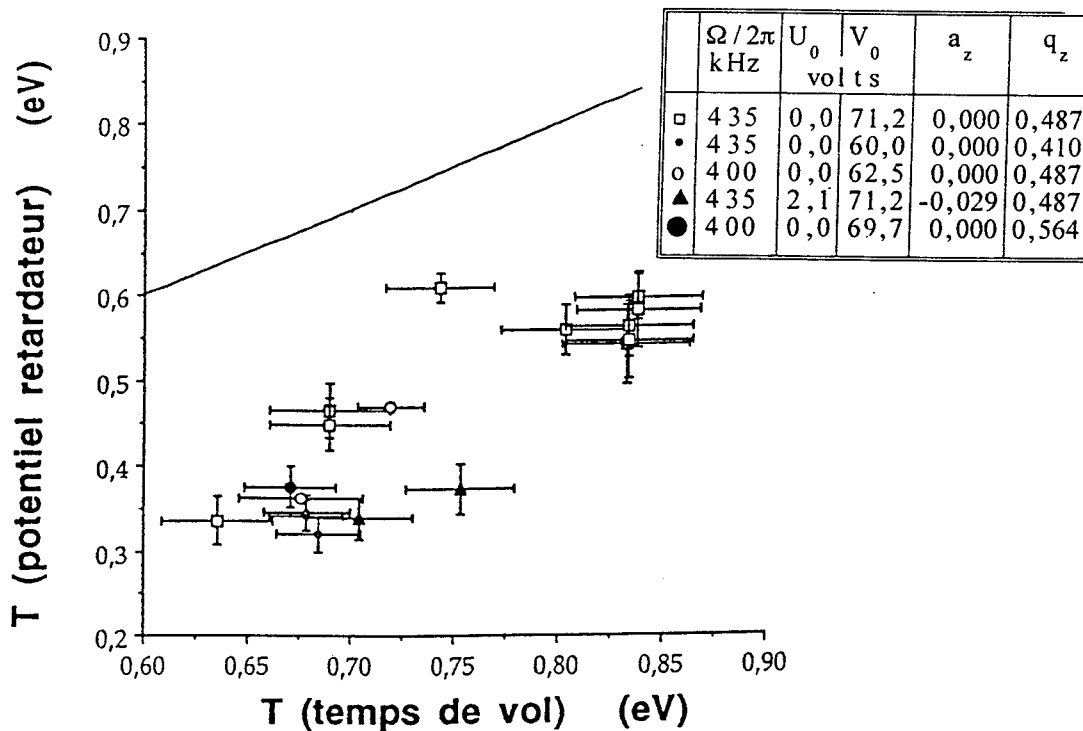


FIGURE C.II.2-4

COMPARAISON DES TEMPERATURES OBTENUES PAR L'ANALYSE EN TEMPS DE VOL ET PAR L'ANALYSE A L'AIDE D'UN FILTRE DE VITESSES. LES BARRES D'ERREUR HORIZONTALES CORRESPONDENT A L'ERREUR SUR LA POSITION DU MAXIMUM SUR LES MESURES EN TEMPS DE VOL. LES BARRES D'ERREUR VERTICALES SONT LES DEVIATIONS STANDARD CALCULEES LORS DE L'AJUSTEMENT PAR LES COURBES THEORIQUES PAR LA METHODE DES MOINDRES CARRES.

- pénétration du champ parasite de la cathode au niveau de la grille d'analyse du filtre de vitesses (Cf. B.IV.2b, fig. B.IV.2-4) ayant comme résultat une sous-estimation des valeurs $T_z^{\text{ret}}(\varphi)$
- asymétrie du champ électrique à l'intérieur de la trappe, produite par l'accumulation des charges sur un des chapeaux (Chapitre C.II.3).

Le calcul des températures Doppler (C.II.1-20), correspondant aux températures instantanées $T_z^{\text{vol}}(\varphi)$ et $T_z^{\text{ret}}(\varphi)$ mesurées, permet une comparaison entre ces valeurs et les valeurs calculées pour les profondeurs des puits de potentiel (Fig. C.II.2-5).

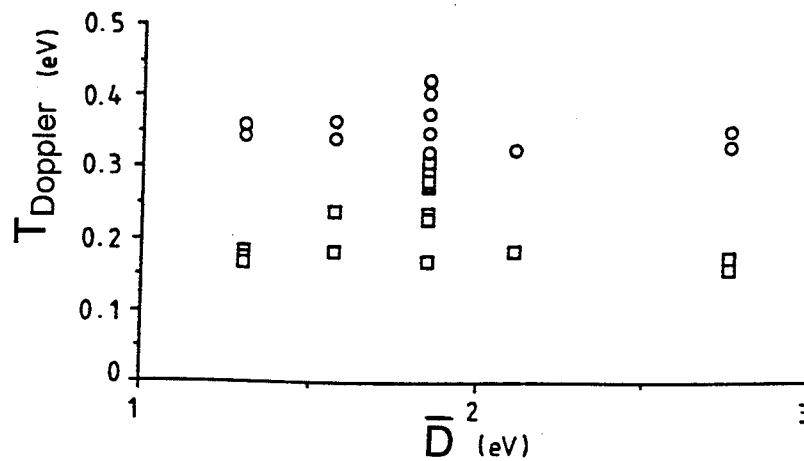


FIGURE C.II.2-5

VARIATION DE LA TEMPERATURE DOPPLER (EQUIVALENTE) EN FONCTION DE LA PROFONDEUR DU Puits DE POTENTIEL.

□ MESURES PAR CHAMP DE RETARD. ○ MESURES EN TEMPS DE VOL

On admet, en général, qu'à l'équilibre, la température du nuage d'ions représente un dixième de la profondeur du puits de potentiel (Church et Dehmelt 1969, Iffländer et Werth 1977; Schaaf *et al.* 1981; Yu 1989).

Dans notre cas, la distribution des températures équivalentes Doppler, obtenues par les deux méthodes, ne met pas en évidence une variation de la température avec la profondeur du puits. Il reste quand même que le rapport entre la température et la profondeur du puits se trouve respectivement entre 0,06 et 0,17, pour la méthode par potentiel de retard, et entre 0,12 et 0,28 pour la méthode en temps de vol.

C.II.3 EFFET DES ASYMETRIES DU CHAMP ELECTRIQUE DE LA TRAPPE SUR LE MOUVEMENT DU NUAGE D'IONS ET SUR LA MESURE DE L'ENERGIE CINETIQUE MOYENNE DES IONS

Si la pénétration du champ parasite de la cathode peut être un des facteurs qui perturbe les mesures de température par champ répulsif, nous avons observé d'autres anomalies sur les profils des signaux des ions éjectés, dont certaines ne peuvent plus être imputées à ce phénomène.

- Le nombre d'ions qui arrivent sur le détecteur par dispersion après le blocage de la r.f. en champ nul, est beaucoup trop grand pour une phase donnée, par rapport à son opposée. Le rapport calculé entre les valeurs "favorable/défavorable" du coefficient de corrélation position-vitesse, σ , ne justifie pas l'ampleur de cette différence (Fig. C.II.3-1)

- Le rapport entre la largeur et le retard des pics d'éjection observés en champ nul est plus petit que prévu.

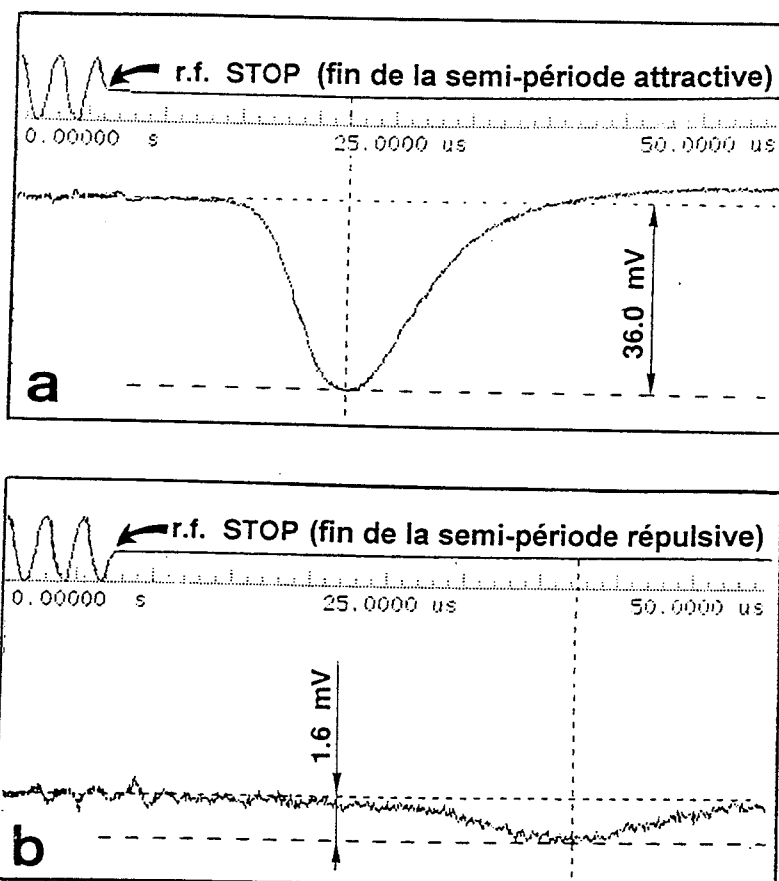


FIGURE C.II.3-1

ASPECT DES SIGNAUX PRODUITS PAR DES IONS D'ÉCHAPPANT EN CHAMP NUL

a. LA CORRELATION POSITION-VITESSE EST FAVORABLE

b. LA CORRELATION POSITION-VITESSE EST DÉFAVORABLE

- Les courbes de distribution d'énergie obtenues par analyse par champ répulsif débutent par un plateau dont la largeur peut atteindre 0,5 eV environ (Fig. C.II.3-2).

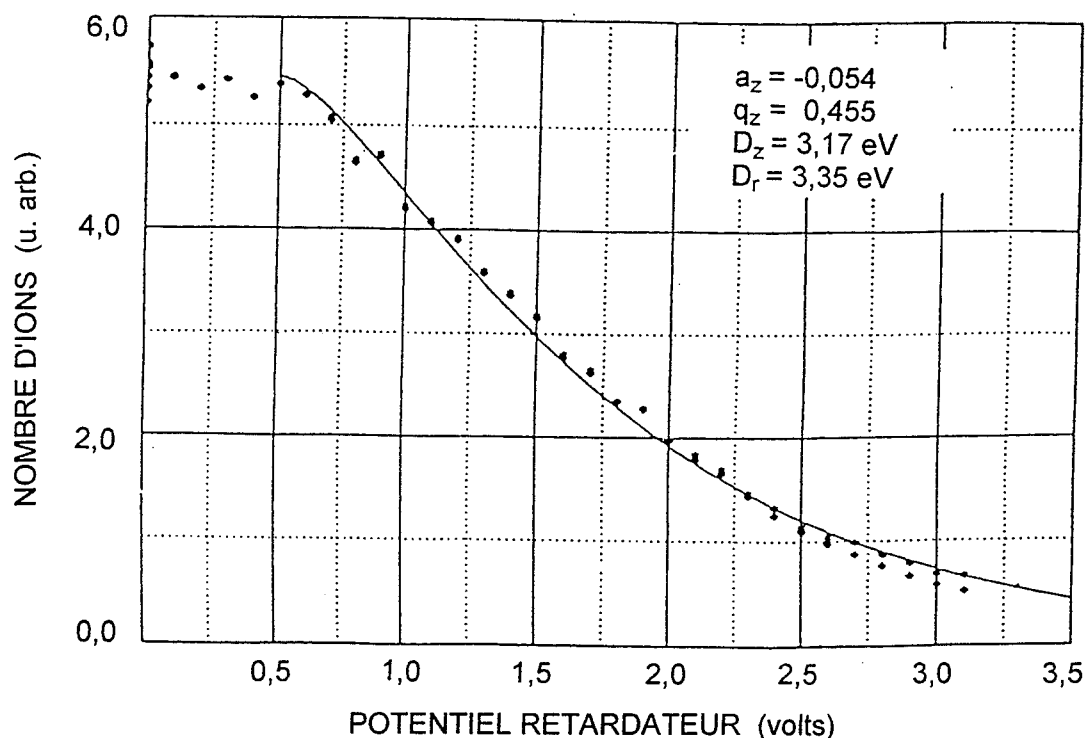


FIGURE C.II.3-2

ANALYSE DES VITESSES D'UN NUAGE D'IONS D'OR PAR POTENTIEL RETARDATEUR

- Un pic secondaire apparaît quand l'éjection des ions se fait sur une phase où le champ à l'intérieur de la trappe commence à s'opposer à l'éjection axiale des ions (Fig. C.II.3-5).

Ces anomalies peuvent provenir des imperfections de construction et d'une distribution asymétrique des champs parasites à l'intérieur de la trappe. L'apparition des champs parasites peut être imputée à des phénomènes comme l'accumulation des charges sur des couches diélectriques (polluants) qui couvrent les électrodes ou comme l'existence des potentiels de contact à la jonction des divers métaux (Au, Mo, Ag, Cu) qui entrent dans la construction de la trappe.

Une explication simple, qualitative, peut être donnée en considérant les énergies des ions et la distribution du potentiel dans la trappe au moment du blocage de la r.f. (Fig. C.II.3-3).

Dans un cas idéal, après l'arrêt de la r.f., quelle que soit la valeur de la phase de blocage r.f., le nuage d'ions se disperse de façon symétrique par rapport au plan radial $z = 0$. Considérons une phase de blocage telle que le champ statique rencontré par les ions se déplaçant vers les chapeaux (axe Oz) est faiblement répulsif et que les deux chapeaux se trouvent au même potentiel E_1 (Fig. C.II.3-3a).

L'ensemble d'ions dont les vitesses instantanées sont dirigées dans la direction du détecteur et qui possèdent suffisamment d'énergie cinétique pour franchir la barrière de potentiel sur le chapeau supérieur E_1 , arrivent sur le détecteur et produisent un pic unique. Dans l'intérêt de la description, nous allons imaginer cet ensemble (PU), comme étant composé par des ions ayant une énergie supérieure à une valeur donnée E_2 et par des ions ayant des énergies comprises entre E_1 et E_2 . Dans le cas idéal (a), la distribution de champ sur les chapeaux étant symétrique par rapport au plan radial (bague) le chapeau inférieur reçoit un paquet d'ions égal à l'ensemble PU.

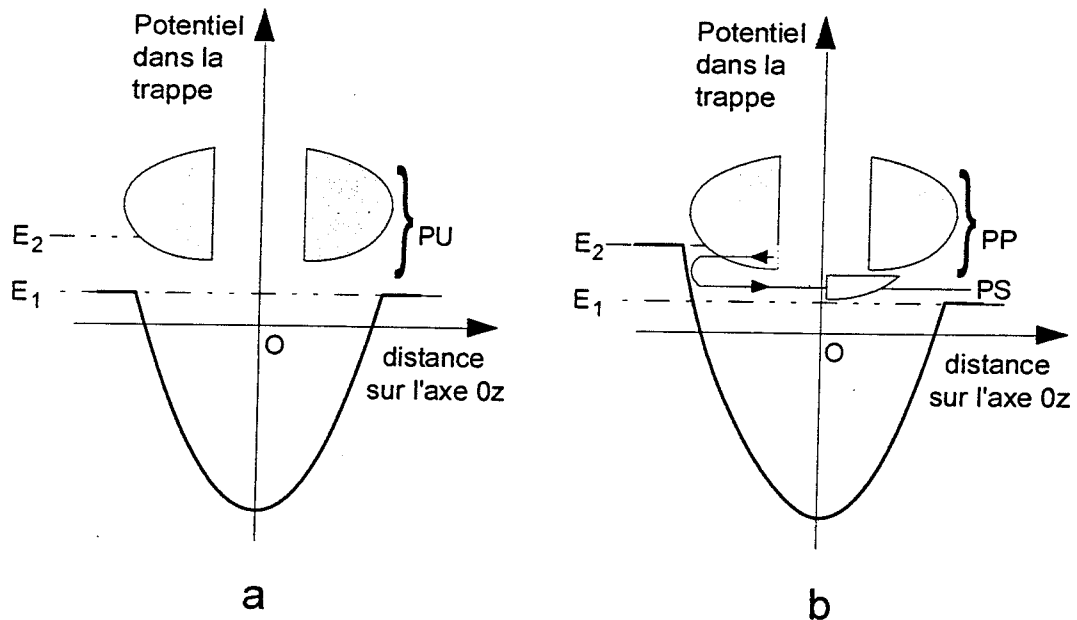


FIGURE C.II.3-3

ÉVOLUTION DES IONS ÉJECTÉS D'UNE TRAPPE APRES BLOCAGE DE LA r.f. SUR UNE PHASE TELLE QUE LE CHAMP STATIQUE RESIDUEL EST REPULSIF
a. DISTRIBUTION SYMÉTRIQUE DU POTENTIEL: LES PAQUETS D'IONS QUI ARRIVENT SUR LES CHAPEAUX SONT ÉQUIVALENTS ET LE PIC EST UNIQUE
b. DISTRIBUTION DISSYMETRIQUE DU POTENTIEL: UNE PARTIE DES IONS, REFLECHIE PAR LE CHAPEAU INFÉRIEUR, SE RAJOUTE AU PIC PRINCIPAL

Supposons maintenant qu'il existe une dissymétrie dans la distribution de potentiel (Fig. C.II.3-3b) et que le chapeau inférieur se trouve à un potentiel $E_2 > E_1$. Dans ce cas, le signal enregistré présente un pic principal suivi par un pic secondaire (Fig. C.II.3-5). L'ensemble d'ions PP (fig. b) qui

produit le pic principal est constitué de la même manière que l'ensemble PU. En revanche, une partie des ions qui se dirigent vers le chapeau inférieur, constituée par les ions ayant des énergies cinétiques comprises entre E_1 et E_2 , évolue différemment. Ces ions sont réfléchis par la barrière de potentiel E_2 sur le chapeau inférieur, reviennent vers le chapeau supérieur et, possédant suffisamment d'énergie pour le franchir, produisent un pic secondaire (PS), qui arrive après le pic principal (PP).

L'explication que nous venons de donner est qualitative et ne tient pas compte de l'effet des asymétries sur le processus de confinement (l'histoire du nuage).

Ecrivons l'équation du mouvement sur la direction axiale sous la forme générale:

$$(C.II.3-1) \quad \frac{d^2z}{dt^2} + (a + 2q\cos\Omega t) = b$$

où b est un terme qui tient compte d'un éventuel champ parasite engendré par des asymétries dans la trappe.

Dans une trappe idéale, où le champ est parfaitement quadrupolaire, le coefficient b est égal à zéro. La coordonnée axiale z d'un ion est donnée en fonction des paramètres de position et de vitesse du mouvement séculaire (Cf. formule C.II.1-6) par:

$$(C.II.3-2) \quad z = z^s F + \frac{1}{\beta} \dot{z}^s G$$

Dans ce cas, le centre de masse du nuage d'ions se trouve à une position fixe au centre de la trappe (plan radial $z = 0$) et ne dépend pas de l'évolution de la radiofréquence (Fig. C.II.3-4).

Dans les trappes réelles le coefficient b est différent de zéro.

Quand l'asymétrie se manifeste comme un champ continu et uniforme ajouté au champ quadrupolaire, b est constant. Il est possible, dans ce cas, de décrire la position d'un ion par l'introduction d'un terme supplémentaire H dans l'équation (C.II.3-2).

$$(C.II.3-3) \quad z = z^s F + \frac{1}{\beta} \dot{z}^s G + H \quad \text{où} \quad H = \frac{2b}{q} + 2b\cos\Omega t$$

Le centre de masse du nuage se déplace par rapport au centre de la trappe (la position moyenne du centre de masse se trouve dans un plan radial

$z \neq 0$) et en même temps il oscille avec la période de la radiofréquence (Fig. C.II.3-4).

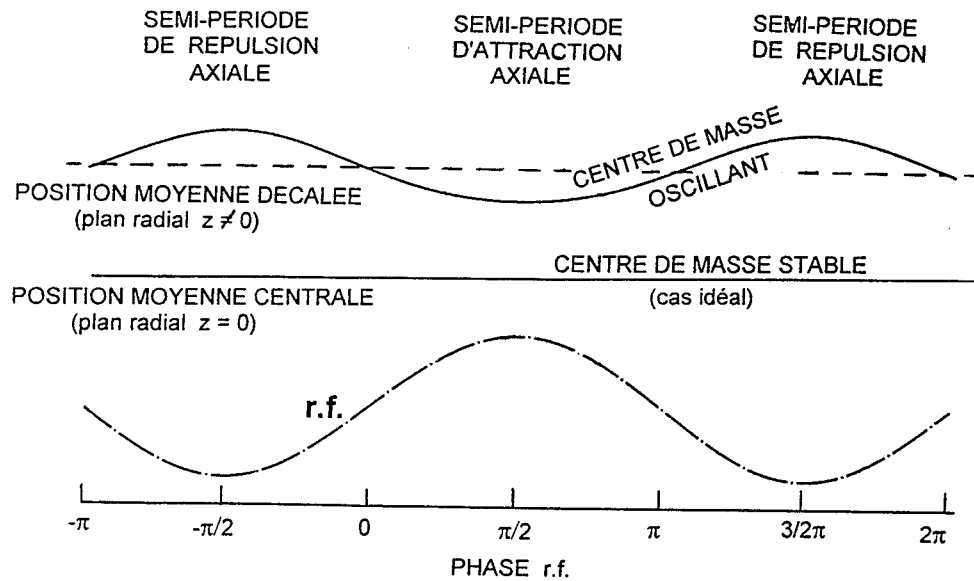


FIGURE C.II.3-4

ÉVOLUTION DE LA POSITION DE CENTRE DE MASSE DU NUAGE D'IONS AVEC LA RADIOFREQUENCE DANS UNE TRAPPE IDEALE ET DANS UNE TRAPPE REELLE, OU LA POSITION DU CENTRE DE MASSE EST DECALEE ET OSCILLANTE

L'hypothèse de la présence de potentiels parasites asymétriques sur les chapeaux (produits probablement par l'accumulation de charges) a été confirmée par simulation numérique.

La figure C.II.3-5 met en évidence une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les courbes calculées. On rend en particulier bien compte par le calcul de l'apparition du pic secondaire.

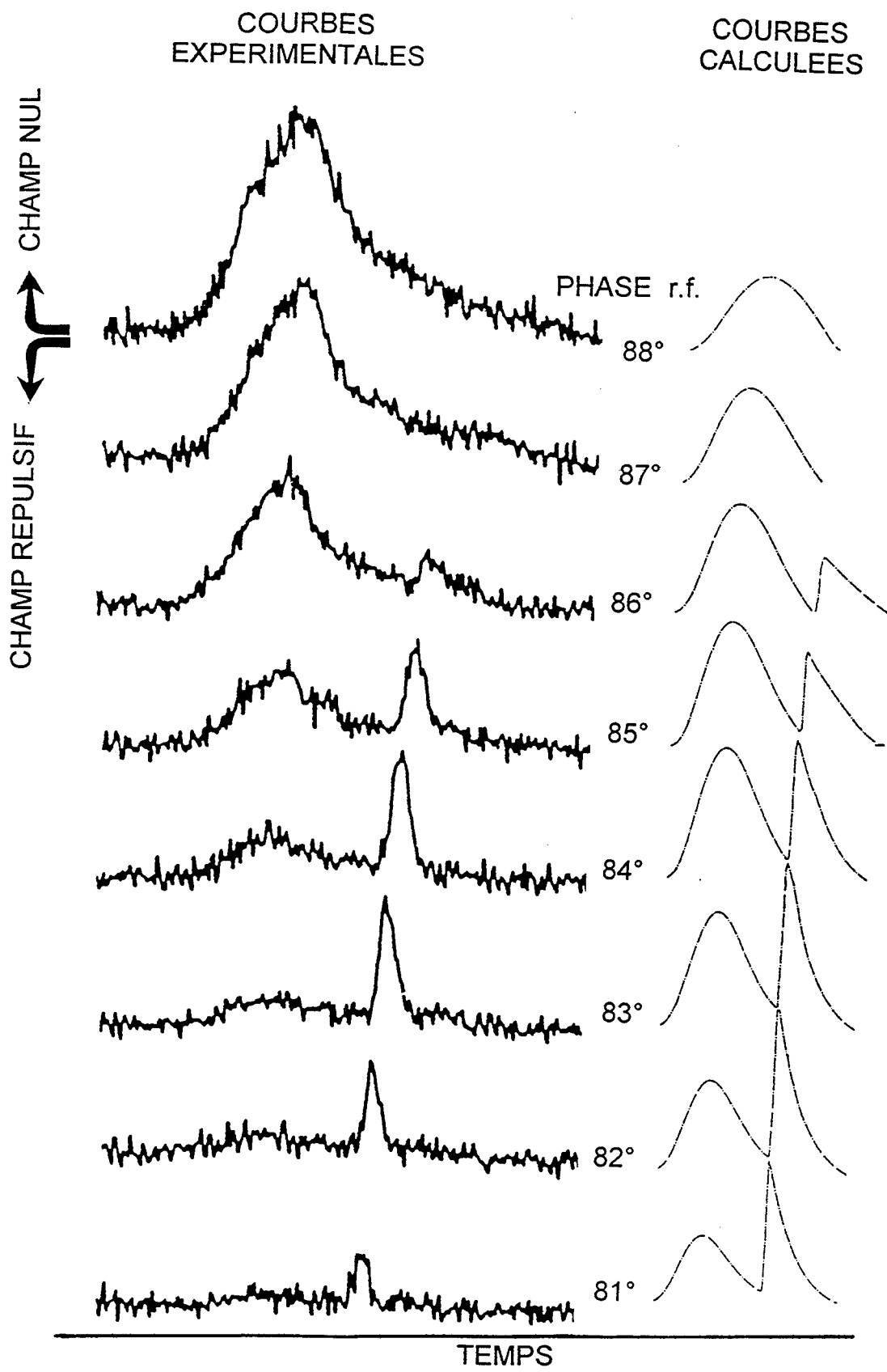


FIGURE C.II.3-5
 APPARITION ET EVOLUTION D'UN PIC SECONDAIRE D'IONS EJECTES SUR UNE
 PHASE LEGEREMENT REPULSIVE

D. SPECTROSCOPIE DE PHOTODETACHEMENT DES IONS NEGATIFS

Les ions négatifs ont été longtemps considérés comme des espèces exotiques résultant des collisions résonnantes atome-électron. L'intérêt que portaient les spectroscopistes à ces "objets" dépourvus d'états excités discrets était très limité. Le nombre relativement petit de recherches passées s'explique aussi par les difficultés techniques de production et la fragilité des ions négatifs. Le développement des moyens d'investigation de haute résolution par laser, dans les années 80, a mis en valeur le potentiel d'informations que recèle l'ion négatif. Des monographies et des articles de revue (Massey 1976; Smirnov 1982; Hotop et Lineberger 1985; Esaulov 1986; Andersen 1991; Bates 1991; Buckman et Clark 1994; Blondel 1995) donnent un aperçu du développement de la recherche dans ce domaine.

D.I. PROPRIETES DES IONS NEGATIFS. PHOTODETACHEMENT.

D.I.1 NATURE DES IONS NEGATIFS.

Le modèle le plus simple d'un ion négatif mono-chargé est celui d'un atome neutre qui porte un électron supplémentaire. Dans un atome ou dans un ion positif, l'électron périphérique se déplace dans un potentiel portant une charge globale positive e . A une distance r suffisamment grande du coeur, le potentiel possède une forme coulombienne: $-e^2/4\pi\epsilon_0 r$, l'interaction entre le coeur et un électron périphérique est, dans ce cas, à *longue portée*. Dans ce modèle d'ion négatif il n'existe pas d'interaction coulombienne entre l'atome neutre et son électron, l'action du noyau sur l'électron externe étant totalement écrantée par les autres électrons de l'atome. L'électron se meut dans un potentiel produit par la polarisation qu'il induit sur le coeur neutre. On montre que l'électron subit de ce fait, un champ qui varie comme $1/r^5$: l'interaction entre l'atome et son électron est à *courte portée*.

Une première conséquence de la structure de l'ion négatif est que, contrairement aux atomes et aux ions positifs, l'ion négatif ne possède pas, sauf dans des cas exceptionnels, d'états discrets en dessous de la limite de détachement.

Cette image de l'ion négatif comme un atome neutre portant un électron

supplémentaire qui se meut tout simplement dans un potentiel de dipôle induit n'est que partiellement correcte.

Une autre image est celle d'un coeur ionisé entouré de deux électrons sur des orbites analogues. Une telle répartition, qui est applicable surtout aux ions négatifs d'hydrogène et des métaux alcalins, et qui suggère un meilleur équilibre entre les charges, implique des états doublement excités.

En fait, l'électron supplémentaire pénètre à l'intérieur du nuage électronique de l'atome. En pénétrant les couches extérieures, l'électron peut "sentir" l'attraction du noyau, car le champ coulombien n'est plus complètement écranté. D'ailleurs, les ions négatifs les plus stables sont les halogènes, qui se retrouvent ainsi avec la couche externe complète du gaz rare voisin.

En général, l'énergie de liaison de l'électron (affinité électronique) est nettement plus faible que l'énergie avec laquelle est lié un électron périphérique dans un atome neutre. La plus haute affinité électronique est celle de l'ion Cl^- , égale à 3,64 eV.

D.I.2 DETACHEMENT. SECTION EFFICACE DE DETACHEMENT.

On peut mesurer la stabilité d'un ion par l'énergie nécessaire pour lui arracher un électron, autrement dit : *détacher* son électron. En regardant le processus du point de vue de l'atome neutre, l'énergie avec laquelle l'électron est maintenu est l'*affinité électronique* (EA).

L'intérêt des études de détachement des ions négatifs est aussi bien théorique qu'expérimental. Nous allons nous intéresser à la situation dans laquelle l'énergie nécessaire au détachement est fournie au système sous forme de photons.

Par rapport au processus analogue sur un atome (photoionisation), l'interprétation théorique de l'arrachement de l'électron de l'ion négatif par l'interaction avec un photon (photodétachement) est simplifiée par le fait que, dans le continuum il n'existe plus d'interaction électron-neutre et donc, l'électron peut être considéré comme libre. En revanche, le traitement théorique des corrélations électroniques qui est difficile, s'avère indispensable.

Le schéma du processus de photodétachement s'écrit:



La grandeur qui donne le nombre d'électrons photodétachés en fonction du nombre d'ions bombardés par des photons d'énergie donnée porte le nom de

section efficace de photodétachement et est définie dans ce qui suit.

Si un faisceau de photons d'énergie $h\nu$ éclaire un ion négatif avec une intensité I , alors la probabilité qu'un électron soit émis dans un angle solide $d\Omega$ (défini par les angles polaires θ et φ), est donné par:

$$(D.I.2-2) \quad dP = \frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi) \cdot \Phi \cdot d\Omega dt$$

où $\Phi = \frac{I}{h\nu}$ désigne le nombre de photons par unité d'aire et de temps, transportés par le faisceau.

La quantité $\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta, \varphi)$ qui possède les dimensions d'une aire porte le nom de *section efficace différentielle*.

En considérant que l'électron détaché est un électron de valence éjecté dans une direction donnée, et que le système (ion) part d'un état initial "i" pour arriver à un état final (atome + électron dans son continuum) "f", on montre (Smirnov 1982), que dans l'approximation dipolaire électrique, la section efficace de détachement est donnée par:

$$(D.I.2-3) \quad \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{mk\omega}{\hbar^2 c} \right) |(D_x)_{if}|^2$$

où: k est le module du vecteur d'onde de l'électron émis, $\hbar\omega$ est l'énergie du photon incident et D_x est l'élément de matrice de l'opérateur de transition pour la direction de la polarisation de l'onde lumineuse (Ox).

Après l'évaluation de l'élément de matrice et la sommation sur tous les états finals de l'atome, l'ion et l'atome ayant une symétrie sphérique, on peut obtenir la *section efficace totale* en intégrant sur tous les angles d'émission de l'électron.

Si, après le photodétachement, l'atome se trouve dans un état excité, l'énergie transférée est égale à l'énergie de photodétachement au seuil, augmentée de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité de l'atome. Comme la sommation est faite sur tous les états finals de l'atome, la courbe qui représente la variation de la section efficace en fonction de l'énergie du photon incident, présente des "marches" qui correspondent à l'ouverture successive des différentes voies de photodétachement (Fig. D.I.4-1).

D.I.3. MESURE DU SEUIL DE DETACHEMENT (AFFINITE ELECTRONIQUE)

D'un point de vue expérimental, comme il n'existe en général pas d'états liés en dessous du seuil de photodétachement, l'étude de l'ion au voisinage du seuil est facilitée. Dans le cas d'un atome neutre, le balayage autour du seuil est compliqué par le fait que des photons possédant des énergies inférieures au seuil, peuvent porter l'atome sur des états de Rydberg et qu'à partir de ces états les atomes peuvent s'ioniser par des processus de collision, d'interaction avec un champ électrique, etc. Par conséquent, le signal d'ionisation s'installe progressivement, d'où une imprécision sur la position du seuil.

En revanche, dans le cas des ions négatifs, où le processus de photodétachement (D.I.2-1) devient possible à partir du moment où l'énergie du photon incident, $\hbar\omega$, devient supérieure à l'affinité électronique, EA, l'apparition d'un signal est nécessairement liée au processus de photodétachement. La précision de la mesure du seuil est limitée essentiellement par la largeur de la raie excitatrice.

La spectroscopie de photodétachement par laser est actuellement la méthode la plus précise de mesure de l'affinité électronique des atomes et des molécules. Par exemple, la précision des mesures des affinités électroniques de l'oxygène (Neumark *et al.* 1985), du fluor et du brome (Blondel *et al.* 1989) a été améliorée de trois ordres de grandeur par rapport aux techniques utilisées antérieurement (spectroscopie opto-galvanique et spectroscopie de plasma).

L'énergie ε de l'électron éjecté est reliée à l'affinité électronique et à la pulsation de l'onde par:

$$(D.I.3-1) \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega - EA$$

où $\hbar k$ est la quantité de mouvement de l'électron (on ignore l'énergie de recul de l'atome, qui est extrêmement petite).

Expérimentalement, la valeur de l'affinité électronique est obtenue en mesurant la variation de la section efficace de photodétachement en fonction de l'énergie du photon (Fig. D.I.4-1). Evidemment, plus le balayage autour du seuil où les électrons apparaissent est fin, plus la précision augmente. Mais, plus on se rapproche du seuil, où la section efficace est nulle, plus le rapport signal/bruit se détériore. Il est donc nécessaire, pour améliorer la précision, d'utiliser une méthode d'ajustement et pour cela il faut connaître

la loi suivant laquelle la section efficace de détachement varie juste au-dessus du seuil, c'est à dire pour $k \rightarrow 0+$.

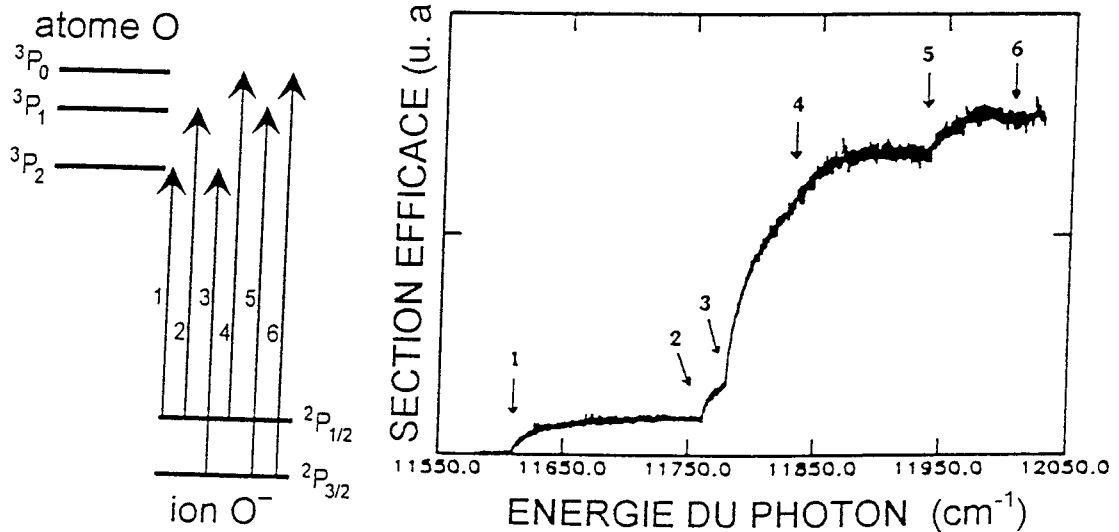
D.I.4. LA LOI DE SEUIL

La loi qui décrit le comportement de la section efficace, σ , en fonction de l'énergie du photon incident, au voisinage (supérieur) du seuil, a été donnée par Wigner en 1948 (Rau 1984; Farley 1989).

On peut considérer que, dans un ion négatif, l'électron se meut dans un potentiel effectif, V_{eff} , qui comporte, en dehors d'un terme $V(r)$ qui décrit l'effet du coeur dans l'approximation du champ central, un terme qui donne la barrière de potentiel pour un électron lié de moment angulaire ℓ non nul:

$$(D.I.4-1) \quad V_{\text{eff}} = V(r) + \frac{\ell(\ell + 1)\hbar^2}{2mr^2}$$

Quand plusieurs voies de détachement existent, la voie prédominante près du seuil est toujours celle qui possède le plus petit ℓ , c'est à dire la barrière centrifuge la plus basse (Fig. D.I.4-1).



D'après Neumark et al. 1985

FIGURE D.I.4-1

STRUCTURE FINE DU SPECTRE DE PHOTODETACHEMENT DE L'ION O^-
 LES FLECHES QUI MARQUENT LES SEUILS CORRESPONDENT AUX
 TRANSITIONS PRESENTEES A GAUCHE.

Wigner a montré que, près du seuil:

$$(D.I.4-2) \quad \sigma \propto k^{2\ell+1}$$

Donc, lorsque l'énergie de l'électron éjecté, ϵ , est voisine de zéro, la probabilité de transition, σ , vers un état de moment cinétique ℓ varie comme:

$$(D.I.4-3) \quad \sigma = \text{const} \cdot \epsilon^{\ell+1/2}$$

La figure D.I.4-1 présente l'allure des courbes de variation de la section efficace de l'ion O⁻ avec la longueur d'onde. Les six transitions représentées sont toutes de type s et donc, juste au dessus des seuils, la section efficace partielle varie comme la racine carrée de l'énergie. Ceci donne une montée verticale de σ au seuil, et fournit donc des mesures très précises du seuil. Noter que l'énergie du seuil de la transition qui correspond à l'état fondamental de l'ion, $^2P_{3/2}$, et qui laisse l'atome dans son état fondamental, 3P_2 , est justement l'affinité électronique, EA.

Quand le photodétachement implique des moments cinétiques différents de zéro pour l'électron éjecté, la dérivée de la section efficace de photodétachement est nulle au seuil et les mesures sont plus difficiles.

La loi de Wigner est une *loi de seuil*, c'est à dire qu'elle a été vérifiée et trouvée valable *près* du seuil. Le domaine sur lequel elle est respectée peut varier entre 0,1 meV et quelques meV.

D.I.5. VARIATION DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTODETACHEMENT AU-DESSUS DU SEUIL AVEC L'ENERGIE DES PHOTONS INCIDENTS

Lorsqu'on s'éloigne du seuil, la loi de Wigner n'est plus respectée et il n'existe pas de loi simple pour décrire la variation de la section efficace en fonction de l'énergie.

Dans le calcul de la section efficace à l'aide de la relation (D.I.2-3) les éléments de matrice $(D_x)_{if}$ peuvent être écrits en utilisant des expressions **équivalentes**, mais qui font appel soit à la longueur, soit à la vitesse, soit à l'accélération du dipôle. Si on divise l'espace occupé par les électrons en trois régions: proche ($r < 3a_0$), moyenne ($3a_0r < 10a_0$) et éloignée ($r > 10a_0$), l'importance que l'une ou l'autre des expressions peut prendre dans chaque région est différente, et donc les valeurs calculées pour la section efficace seront **différentes**. (Dans "l'intégrale des accélérations" la contribution principale est fournie par la région "proche", dans "l'intégrale des vitesses" par la région "moyenne" et dans "l'intégrale des distances" par la région "éloignée").

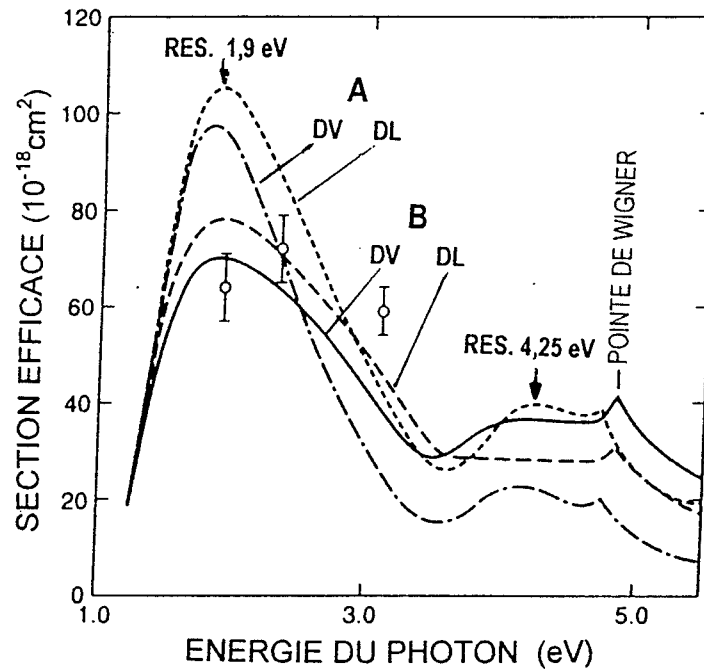
Le calcul des fonctions d'onde peut nécessiter l'utilisation d'un grand nombre de paramètres. Pour un ion aussi simple que H^- , Geltman a utilisé 70 paramètres ajustables pour l'état lié et 6 pour le continuum.

Jusqu'à présent, les meilleurs accords ont été obtenus entre les courbes calculées et les données expérimentales pour l'ion H^- et les ions des métaux alcalins (Fig. D.I.6-1), pour lesquels on peut utiliser des modèles plus simples.

Le problème devient beaucoup plus compliqué pour des ions complexes, lorsqu'il est nécessaire de prendre en considération les couplages et les corrélations avec les couches internes de l'atome.

La figure D.I.5-1 présente l'allure des courbes de variation de la section efficace de l'ion Cu^- calculées (Scheibner et Hazi 1988) à la fois en version DL et en version DV et de plus en prenant en considération un nombre différent de couplages et de configurations pour l'atome neutre de Cu (courbes A et B). Pour la version B, dans laquelle le nombre de configurations est plus grand, l'écart entre les courbes DL et DV est plus petit. Notons l'insuffisance du nombre de points expérimentaux (Balling *et al.* 1992) pour une comparaison significative. La *pointe de Wigner* (Wigner cusp) est l'effet

de l'ouverture d'une nouvelle voie de détachement.



D'après Balling et al. 1992

FIGURE D.I.5-1

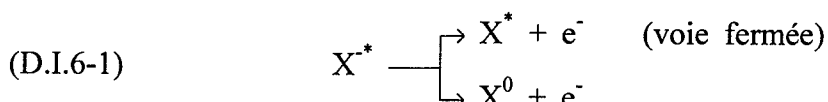
VARIATION DE LA SECTION EFFICACE DE DETACHEMENT DE L'ION Cu^-

Des modèles de calcul différents (Moore et Norcross 1974; Radojevic *et al.* 1987; Amusia *et al.* 1990; Moccia et Spizo 1990; Gribakin *et al.* 1992; Froese-Fischer et Brage 1992; Ramsbottom *et al.* 1993) peuvent mener à de très fortes divergences. Le nombre d'études expérimentales (Patterson *et al.* 1974; Slater *et al.* 1978; Neumark *et al.* 1985; Bae et Peterson 1985; Dellwo *et al.* 1992; Balling *et al.* 1993) capables de fournir les mesures nécessaires pour les comparaisons est encore insuffisant.

D.I.6. RESONANCES DE PHOTODETACHEMENT.

Si on ne connaît pas d'état excité stable pour l'ion H^- , par contre, il arrive que, pour des périodes plus ou moins courtes, l'ion se trouve dans un état doublement excité (par exemple $2s^2$). Des états analogues, métastables, dont l'énergie est supérieure au seuil de détachement, existent aussi pour d'autres ions négatifs. D'après leur nature, on peut les classer en deux catégories. Un article de revue, très détaillé, consacré aux résonances dans les ions atomiques a été publié par Buckman et Clark en 1994.

La première catégorie, appelée *résonance de Feshbach* ou *résonance dans une voie fermée*, correspond à la création d'un ion négatif par la capture d'un électron par un atome qui se trouve dans un état excité. L'ion négatif possède ainsi deux électrons dans un état excité. Du fait que les deux électrons évoluent sur des orbites semblables et que dans l'état excité le noyau est moins écranté que dans l'état fondamental, l'énergie totale est diminuée. Du point de vue énergétique, l'état X^{*-} de l'ion, produit par une résonance de Feshbach se trouve en dessous de l'état excité de l'atome, X^* , mais son énergie est supérieure à l'énergie de l'état fondamental de l'atome, X^0 . L'ensemble se dissocie toujours par un mécanisme d'autodétachement (D.I.6-1), mais le processus peut être assez long (10^{-13} à 10^{-14} s).



L'explication réside dans le fait qu'il existe deux voies de détachement, dont une est fermée. La voie qui mène à un atome dans un état excité est énergétiquement interdite, car le système ne peut pas se désexciter vers un état supérieur. La deuxième voie, qui laisse l'atome dans l'état fondamental (ou dans un état plus faiblement excité) est énergétiquement permise, mais suppose un changement de configuration.

La deuxième catégorie, qui porte le nom de *résonance de forme*, a pour origine un puits qui peut apparaître dans un potentiel d'interaction effectif (D.I.4-1), derrière une barrière centrifuge très large. L'électron, pris temporairement dans ce puits, met un temps de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-16} s, pour franchir la barrière.

Pour que ce type de résonance se produise, il est évident que le terme centrifuge doit être non nul, $\ell \neq 0$. Les résonances rencontrées seront donc de type p, d, f.

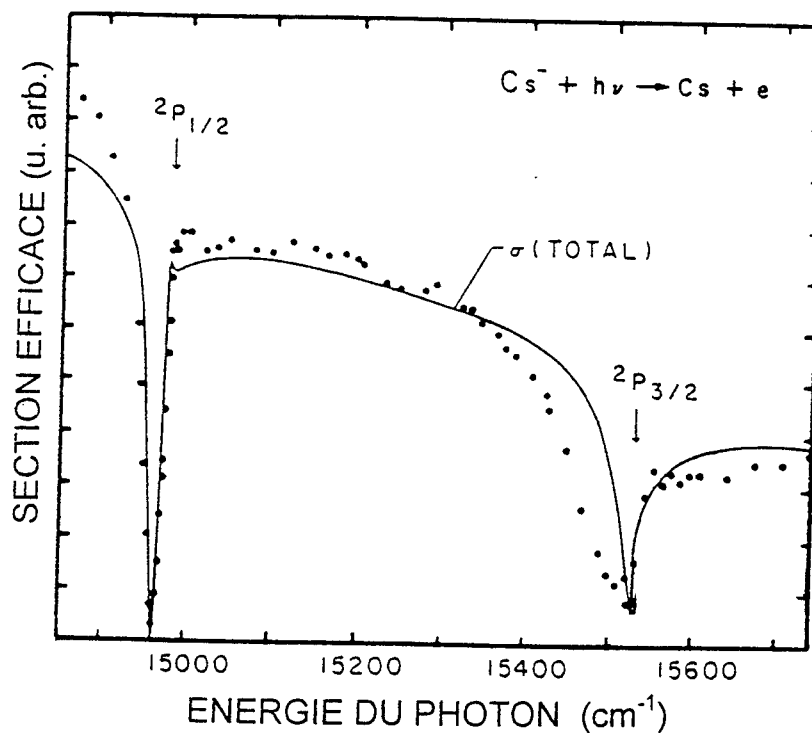
De manière générale, les résonances de forme sont beaucoup plus larges que les résonances de Feshbach.

Les résonances de Feshbach de l'ion H^- ont été étudiées en détail. Pour $n \geq 2$, les états résonnants forment des séries qui convergent vers le seuil de détachement correspondant à $n = 3$. (Gailitis 1980)

Des résonances étroites (Fig. D.I.6-1) ont été enregistrées pour les ions négatifs alcalins lourds, à des énergies proches du premier état excité de l'atome neutre (Patterson *et al.* 1974; Frey *et al.* 1978).

Les résonances, de type Feshbach, qui apparaissent juste en dessous de l'ouverture de la voie 2P , sont expliquées par la grande polarisabilité manifestée par les ions lourds (l'ion Na^- , plus léger, ne présente plus cette

résonance). Le potentiel dipolaire, induit par l'électron "détachable", se manifeste comme une interaction à longue distance capable de donner un état quasi-lié.



D'après Slater et al. 1978

FIGURE D.I.6-1

RESONANCES DANS LE SPECTRE DE PHOTODETACHEMENT DE L'ION Cs^-
COMPARAISON ENTRE LA COURBE CALCULEE (TRAIT CONTINU) ET LES
POINTS EXPERIMENTAUX

L'existence des résonances peut affecter profondément le comportement du photodétachement autour du seuil (Fig. D.I.6-1) et les valeurs de la section efficace. La présence des résonances peut se manifester par des augmentations ou des diminutions de la section efficace. Dans le spectre de l'ion Cs^- , les résonances de Feshbach se présentent comme des chutes à 14950 et à 15500 cm^{-1} respectivement. L'effondrement de la section efficace, comme celui qui se produit à l'ouverture de la voie $2P_{1/2}$ du détachement de l'ion Cs^- , porte aussi le nom de *résonance en miroir*.

Pour des éléments avec une structure complexe, comme le cuivre (Fig. D.I.5-1), la prévision et la localisation des résonances par calcul est beaucoup plus difficile. Si le pic de résonance à 1,9 eV est mis en évidence

par les quatre versions de calcul (Cf. fig. D.I.5-1), le pic qui correspond à 4,25 (eV) est peu marqué par la version B(DV) et totalement ignoré par la version B(DL). Si les résultats expérimentaux semblent confirmer la présence de la première de ces deux résonances de forme, le nombre de points est insuffisant pour la localiser avec précision.

Des résonances aussi étroites que celles de l'ion Cs^- et séparées par moins de 0,08 eV peuvent être étudiées en enregistrant la variation de la section efficace relative.

En revanche, les résonances de forme étant très larges, le spectre d'énergie ne peut pas être couvert par un seul type de laser et, par conséquent, l'étude de la variation de la section efficace relative sur des larges plages est difficile. (Entre la largeur du pic de l'ion Cu^- à 1,9 eV et celle du pic du Cs^- à 14950 cm^{-1} il existe un rapport de plus de trois ordres de grandeur).

Nous avons réalisé des études de variation de la **section efficace** sur une large plage au-dessus du seuil de photodétachement de l'ion Au^- .

Le domaine exploré couvre les énergies de photodétachement comprises entre le seuil et le premier état excité de l'atome d'or. L'étude que nous avons menée comporte deux séries de mesures: **section efficace relative** et **section efficace absolue**.

L'étude de la variation de la section efficace en fonction de la longueur d'onde de la radiation excitatrice a été commencée par des mesures de section efficace relative. Pour ce type de mesures, basé sur la valeur du rapport entre le nombre d'électrons photodétachés et le nombre total d'ions, il est nécessaire de se placer dans des conditions où le processus de photodétachement est en régime linéaire. Dans ces conditions le processus n'est pas saturé et, pour une longueur d'onde donnée, le nombre d'ions photodétachés est directement proportionnel à l'intensité lumineuse.

Chaque point expérimental est le résultat de la moyenne à 128 ou 256 mesures individuelles de l'énergie de l'impulsion laser, du nombre d'électrons photodétachés et du nombre d'ions dans la trappe. Les mesures individuelles sont accumulées dans les registres des oscilloscopes numériques d'où leurs valeurs moyennes sont transférées vers l'ordinateur et utilisées pour obtenir la valeur du point expérimental. Des essais nous ont montré que la méthode qui consiste à effectuer dans un premier temps le transfert de 128 ou 256 triplets

de mesure individuels (nombre d'électrons, nombre d'ions, énergie du laser), suivi du calcul de sections efficaces individuelles, puis de leur moyenne, n'améliore pas la précision. En revanche, la quantité de données transférées et la durée du traitement augmentent beaucoup.

Plusieurs domaines de longueur d'onde ont été ainsi étudiés à l'aide des lasers à colorant. Pour obtenir les longueurs d'onde appropriées, la radiation fournie par ces lasers a été transformée par l'utilisation des techniques de

- doublage en fréquence (LDS722, LDS751)
- mélange de fréquence avec le fondamental du Nd:YAG (DCM, LDS698, LDS722, LD700)
- décalage Raman (DCM, RHODAMINE 6G)

Cependant, ces domaines sont parfois disjoints et, à ces endroits, le passage d'un type de colorant ou de faisceau à un autre a posé des problèmes de raccordement entre les séries de mesures.

Pour résoudre ces problèmes nous avons fait appel aux mesures de section efficace absolue, dont le principe est exposé au chapitre suivant.

D.II. PRINCIPE DE LA MESURE DE LA SECTION EFFICACE ABSOLUE DE PHOTODETACHEMENT

D.II.1 PHOTODETACHEMENT DES IONS NEGATIFS DANS UN FAISCEAU LASER

La probabilité de photodétachement d'un ion négatif soumis à un rayonnement lumineux d'intensité I , pendant l'intervalle de temps élémentaire dt est donnée par:

$$(D.II.1-1) \quad d\mathcal{P} = \sigma \frac{I}{h\nu} dt.$$

où σ désigne la section efficace totale de photodétachement de l'ion négatif considéré (Cf. D.I.2-4).

En désignant par $\rho(x,y,z,t)$ le nombre d'ions par unité de volume au point x,y,z de l'espace à l'instant t , on déduit de la formule précédente la variation de ρ pendant dt :

$$(D.II.1-2) \quad d\rho = -\sigma \frac{I}{h\nu} \rho dt$$

Si l'intensité de la lumière est **constante dans le temps**, l'équation s'intègre immédiatement:

$$(D.II.1-3) \quad \rho(x,y,z,t) = \rho(x,y,z,0) \exp\left[-\sigma \frac{I}{h\nu} t\right] = \rho_0 \exp\left[-\sigma \frac{I}{h\nu} t\right]$$

En fait, l'intensité du laser pulsé utilisé est une fonction de l'espace et du temps. Nous admettons ici que, dans le domaine occupé par les ions, le faisceau laser peut être assimilé à un faisceau cylindrique et que l'effet de l'absorption sur l'intensité lumineuse est négligeable. Dans ces conditions, il est raisonnable de représenter l'intensité d'une impulsion laser par la formule (D.II.1-4), la direction de propagation étant Oz. On suppose, de plus, que l'intensité peut s'écrire comme le produit d'une fonction spatiale par une fonction temporelle.

$$(D.II.1-4) \quad I(x,y,t) = \varepsilon_0 \cdot P(x,y) \cdot f(t)$$

où $P(x,y)$ et $f(t)$ représentent respectivement les profils **normalisés** des distributions spatiale (transversale) et temporelle de l'impulsion laser et ε_0 l'énergie totale qu'elle transporte.

Le déplacement des ions étant négligeable pendant la durée de l'impulsion laser, une simple intégration fournit le nombre d'ions par unité

de volume après l'impulsion, ρ , en fonction du nombre d'ions initial ρ_0 :

$$(D.II.1-5) \quad \rho(x,y,z) = \rho_0(x,y,z) \exp\left[-\frac{\sigma \varepsilon_0 P(x,y)}{h\nu}\right], \text{ puisque } \int f(t)dt = 1$$

Pour obtenir le nombre d'ions (ou d'électrons) photodétachés N_e par l'impulsion laser, il suffit d'effectuer une intégration spatiale:

$$(D.II.1-6) \quad N_e = \iiint \rho_0(x,y,z) \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\sigma \varepsilon_0 P(x,y)}{h\nu}\right] \right\} dx dy dz$$

ou encore:

$$(D.II.1-7) \quad N_e = N_0 \iiint D_0(x,y,z) \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\sigma \varepsilon_0 P(x,y)}{h\nu}\right] \right\} dx dy dz,$$

en introduisant le nombre total d'ions N_0 dans le volume éclairé et la distribution normalisée des ions dans l'état initial:

$$(D.II.1-8) \quad D_0(x,y,z) = \rho_0(x,y,z)/N_0$$

D.II.2 SATURATION

En principe, une fois que les distributions des photons et des ions sont connues, pour déterminer la section efficace absolue il suffit de mesurer le nombre initial d'ions, N_0 et le nombre d'électrons produits, N_e (Morellec *et al.* 1982). Mais les mesures absolues de ces deux valeurs sont extrêmement difficiles.

Il est possible d'éviter ce problème en mesurant le nombre d'électrons résultant du photodétachement en fonction de l'intensité du laser et d'exploiter le changement du régime de variation à la *saturation*.

La formule D.II.1-7 peut être simplifiée dans le cas où $(\sigma \varepsilon_0 P)$ est très inférieur à 1 en tout point du faisceau laser. On a alors simplement:

$$(D.II.2-1) \quad N_e = N_0 \frac{\sigma \varepsilon_0}{h\nu} \iiint P D_0(x,y,z) dx dy dz$$

Cette formule montre que, lorsque ε_0 est faible, le nombre d'électrons formés est proportionnel à l'énergie de l'impulsion laser. En fait, lorsque ε_0 continue d'augmenter, l'augmentation de N_e est moins rapide du fait de l'"épuisement" des ions dans le volume d'interaction: c'est le phénomène de saturation, également observé dans l'ionisation.

Pour un faisceau lumineux de section S à **profil rectangulaire** ($P = \frac{1}{S}$ à l'intérieur du faisceau et $P = 0$ à l'extérieur), la formule D.II.2-1 se simplifie:

$$(D.II.2-2) \quad N_e = N_0 \left(\frac{\sigma}{h\nu} \frac{\varepsilon_0}{S} \right)$$

On définit l'*énergie de saturation* ε_s comme la valeur de ε_0 telle que $\frac{\sigma}{h\nu} \varepsilon_0 / S = 1$, soit $\varepsilon_s = (S/\sigma)h\nu$.

L'*intensité de saturation*, I_s , (intensité du laser pour laquelle la probabilité de photodétachement $\mathcal{P}(I_s) = 1$), est définie par:

$$(D.II.2-3) \quad I_s = \frac{h\nu}{\sigma\tau}$$

où τ désigne la durée effective de l'impulsion.

En portant cette valeur dans l'expression de N_e , on obtient $N_e = N_0$, mais la formule n'est évidemment pas valable dans ces conditions.

Dans un cas réel, le faisceau possède une **distribution non uniforme** à travers sa section transversale. Nous admettons ici que le faisceau possède une symétrie cylindrique et que la distribution d'intensité peut être décrite par une fonction continue, par exemple:

$$(D.II.2-4) \quad I(r,t) = I_0(t)e^{-2r^2/w^2} \quad (\text{Gauss}) \quad \text{ou} \quad I(r,t) = \frac{I_0(t)}{1 + \left(\frac{r}{w}\right)^2} \quad (\text{Lorentz})$$

où w est le rayon (paramètre) de la distribution.

Le faisceau traverse le nuage d'ions en éclairant un volume cylindrique qui s'étend dans la direction axiale du laser (Z) au-delà des limites du nuage (Fig. D.II.3-1). Le volume éclairé a donc, dans cette direction, la dimension du nuage et son rayon est égal à w . Appelons ce volume: le *cylindre éclairé*.

Quand le régime de saturation commence à s'installer, le volume dans lequel le nombre d'ions tend vers zéro (épuisement), s'accroît en direction radiale. Par conséquent, la croissance du nombre d'ions photodétachés est proportionnelle à l'aire du disque de section du faisceau à l'intérieur duquel l'intensité est au moins égale à l'intensité de saturation. Supposons que pour une valeur I_{s1} de l'intensité sur l'axe, le rayon du volume saturé soit r_1 et qu'à une autre intensité I_{s2} , le rayon du volume saturé soit r_2 . Si le comportement de l'intensité dans le faisceau laser obéit à une distribution gaussienne (chapitre D.IV.3), alors la relation entre les aires des sections transversales des *cylindres saturés* est:

$$(D.II.2-4) \quad S_2 = S_1 + \frac{\pi w^2}{2} \ln \left(\frac{I_{S1}}{I_{S2}} \right)$$

On peut considérer que le volume éclairé est "épuisé" quand le photodétachement sur les ailes de la distribution devient "négligeable", c'est à dire, le rayon du *cylindre saturé* dépasse le rayon du *cylindre éclairé*.

Par conséquent, il n'existe pas de point net de changement de régime. Donc, pour obtenir la valeur de l'intensité de saturation, il est nécessaire d'ajuster une courbe calculée sur les données expérimentales (Chap. suivant).

Quand l'intensité du faisceau reste bien inférieure à l'intensité de saturation, la variation du nombre d'ions avec l'intensité du laser est linéaire. Ce régime, linéaire, de photodétachement nous a permis d'effectuer des mesures sur la variation de la **section efficace relative** en fonction de la longueur d'onde (Chap. D.V.).

D.II.3 CALCUL ET AJUSTEMENT DE LA COURBE DE SATURATION

Considérons (Fig. D.II.3-1) dans le repère orthonormé (Oxyz) un nuage d'ions, dont le centre a pour coordonnées $(0,0,z_0)$, et qui possède une distribution gaussienne avec les paramètres radial et axial, \tilde{r} et \tilde{z} respectivement.

Le nuage est éclairé par un faisceau laser dont l'axe traverse le plan xOy en un point O' de coordonnées $(a,b,0)$ et dont la direction de propagation O'Z fait un angle $\varphi = 36^\circ$ avec le plan xOy. Des combinaisons de lentilles ont été utilisées pour que le faisceau soit peu divergent sur son parcours à travers le nuage.

a. Géométrie du faisceau laser

L'intensité d'un faisceau laser gaussien en un point de cote Z est:

$$(D.II.3-1) \quad I(X,Y,Z) = I_0 \exp \left[- \frac{2(X^2 + Y^2)}{w^2(Z)} \right]$$

où $w(Z)$ est le "rayon" du faisceau à la distance Z. La taille w_0 (appelée aussi "waist") est le rayon minimum du faisceau. Au niveau du waist, l'intensité du laser dans le plan $Z = 0$, à une distance w_0 de l'axe Z, est égale à $I_{\max} e^2$.

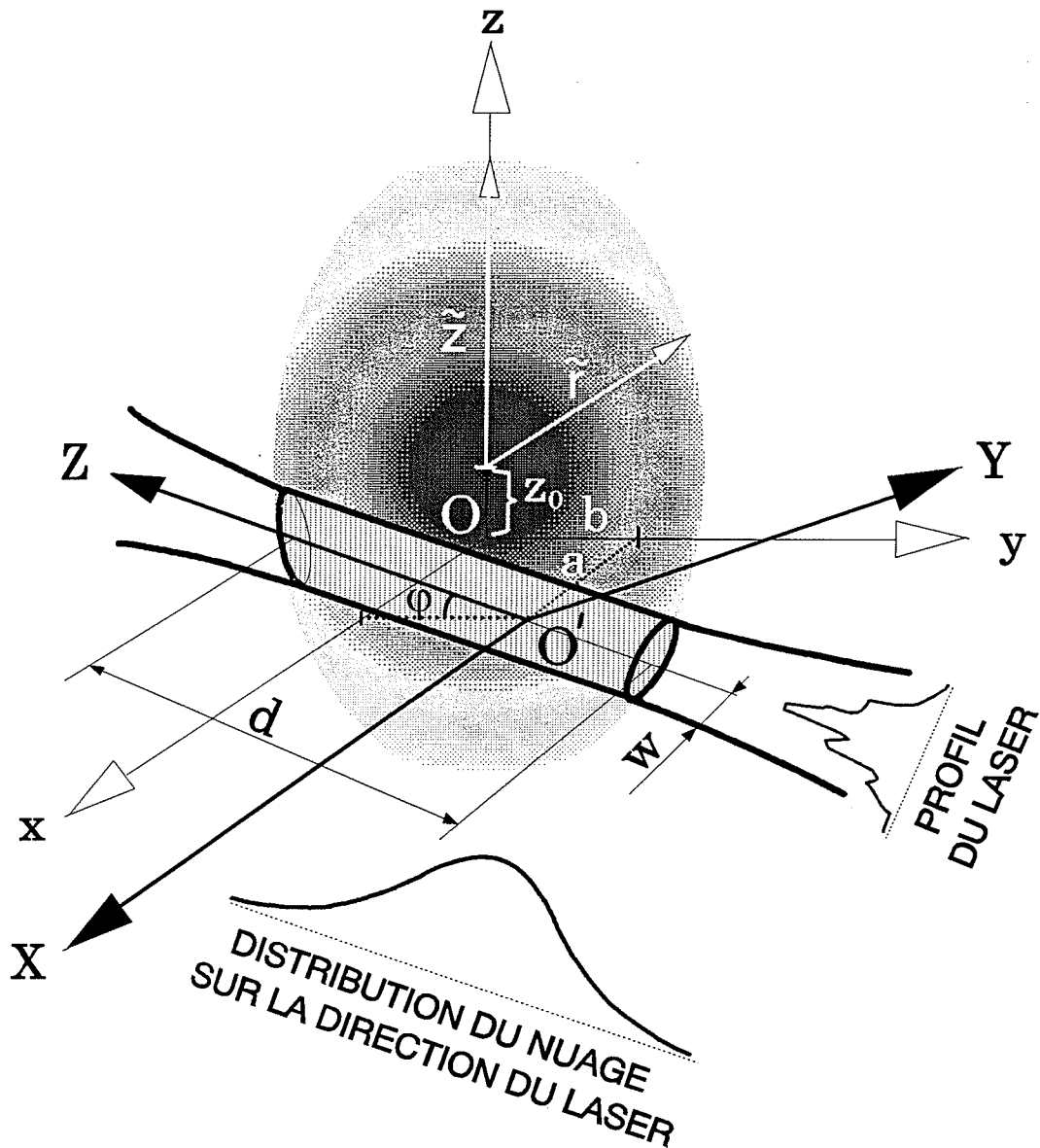


FIGURE D.II.3-1

INTERSECTION DU FAISCEAU LASER DE PHOTODETACHEMENT AVEC LE NUAGE D'IONS

Le rayon $w(Z)$ dépend de la divergence du faisceau:

$$(D.II.3-2) \quad w^2(Z) = w_0^2 + (\theta Z)^2$$

où θ est le demi-angle (en radians) d'ouverture du faisceau. Le produit entre le rayon minimum (waist) et le demi-angle d'ouverture est constant et égal à:

$$(D.II.3-3) \quad w_0 \theta = \frac{\lambda}{\pi}$$

où λ est la longueur d'onde.

Dans le domaine de longueurs d'onde exploré (360 à 540 nm), pour un waist de 0,1 mm, l'angle θ varie entre 1,15 et 1,7 mrad. Pour un nuage d'ions

de 10 mm de diamètre, le rayon $w(z)$ à la limite du nuage, augmente de moins de 1%, tant que le waist, placé au centre du nuage, reste supérieur à 0,1 mm.

Ceci revient à dire que la distance sur laquelle le faisceau reste collimaté, appelée aussi paramètre de Rayleigh (défini comme la distance Z_R pour laquelle l'intensité sur l'axe de la tache est égale à $I_0/2$) est très grande par rapport à l'"épaisseur du nuage".

Si le diamètre du faisceau laser reste suffisamment petit par rapport à la taille du nuage, les distributions des ions éclairés, dans tout plan parallèle à $XO'Y$, sont uniformes. En revanche, le nombre d'ions varie suivant la direction de propagation $O'Z$.

b. Détermination de la section efficace par l'ajustement de la courbe de saturation calculée sur les données expérimentales

En utilisant une distribution gaussienne du nuage $D_0(x,y,z)$, avec les valeurs des paramètres caractéristiques obtenus par des mesures de température et de taille du nuage (Cf. C.II.2, C.III.) et en supposant un faisceau laser cylindrique, ayant une distribution d'intensité décrite par son profil $P(x,y)$, enregistré et normé dans un réseau de points¹, on obtient une **courbe de saturation calculée**, de forme $F(u)$:

$$(D.II.3-4) \quad F(u) = \iiint D_0(x,y,z) \left\{ 1 - \exp[-uP(x,y)] \right\} dx dy dz$$

Reécrivons cette relation en prenant en compte la configuration générale présentée sur la figure D.II.3-1., où un nuage d'ions gaussien, de paramètres \tilde{r} et \tilde{z} , dont le centre se trouve décalé à une distance z_0 par rapport au centre de la trappe, est éclairé par un faisceau laser dont l'axe central traverse le plan radial de la trappe dans un point de coordonnées a,b . La direction de propagation du faisceau fait un angle $\varphi = 36^\circ$ avec le plan radial de la trappe (Cf. fig. B.I.2-1 et B.III.2-2).

¹A l'exception des mesures effectuées avec des rayonnements provenant des harmoniques du laser Nd:YAG décalées par effet Raman, Cf. D.IV.1, pour lesquels la distribution a été supposée gaussienne, pour toutes les mesures de section efficace absolue, ont été faites en enregistrant les profils réels de la distribution d'intensité (voir chap. D.IV.3).

$$(D.II.3-5) \quad F(u) = \iint dXdY \exp \left[- \frac{(X + a)^2 + (Y + b \cos \vartheta - z_0 \sin \vartheta)^2}{\tilde{r}^2 (\cos^2 \vartheta + \tilde{z}^2 / \tilde{r}^2 \cdot \sin^2 \vartheta)} \right] * \\ * \left[1 - \exp(-uP(X, Y)) \right] * \frac{1}{\pi \tilde{r}^2 (\cos^2 \vartheta + \tilde{z}^2 / \tilde{r}^2 \cdot \sin^2 \vartheta)^{1/2}}$$

où $\vartheta = 54^\circ$ (complément de l'angle φ)

On définit le *recouvrement*, r , entre le nuage et le faisceau par:

$$(D.II.3-6) \quad r = \iiint D_0(x,y,z) \frac{P(x,y)}{P(0,0)} dx dy dz \quad 0 \leq r \leq 1$$

Les calculs montrent que, pour des valeurs de recouvrement faibles, $r < 0,1$, ce qui est le cas de nos expériences, l'effet sur l'allure de $F(u)$ de la variation des paramètres a , b , z_0 et \tilde{r} est négligeable; la courbe de saturation calculée est donc définie sans ambiguïté.

Une **courbe de saturation expérimentale** est obtenue en représentant le rapport entre le nombre d'ions photodétachés, N_e (nombre d'électrons) et le nombre total d'ions, N_0 , en fonction de l'énergie du faisceau ε_0 . En réalité, la valeur de N_0 que nous utilisons est la mesure du nombre d'ions non photodétachés qui restent dans la trappe après le passage de l'impulsion lumineuse. Le pourcentage d'ions photodétachés dans nos expériences étant toujours très petit, cette valeur est une bonne approximation du nombre total initial d'ions, N_0 .

La **courbe calculée** est ajustée sur la **courbe expérimentale** par la méthode des moindres carrés, en utilisant deux paramètres d'échelle, α et β .

$$(D.II.3-7) \quad \frac{N_e}{N_0}(\varepsilon_0) \sim \alpha F(\beta \varepsilon_0)$$

Si l'on compare les relations D.II.3-4 et D.II.1-7 il est évident que le paramètre β n'est autre chose que la **section efficace**.

Pour s'affranchir des incertitudes expérimentales correspondants à des valeurs d'énergie faible, où le signal dû aux électrons photodétachés est très petit, la valeur de la section efficace a été cherchée à la fois par l'ajustement de la courbe de saturation calculée sur la courbe de saturation expérimentale (Fig. D.II.3-2) et par l'ajustement des mêmes courbes pondérées

par l'énergie du faisceau, ε_0 (Fig. D.II.3-2).

L'aspect des quelques courbes de saturation obtenues pour plusieurs séries de mesures effectuées à la même longueur d'onde (447 nm) à l'aide d'un rayonnement obtenu par décalage Raman du deuxième harmonique d'un laser Nd:YAG, est présenté en figure D.II.3-2 a et b.

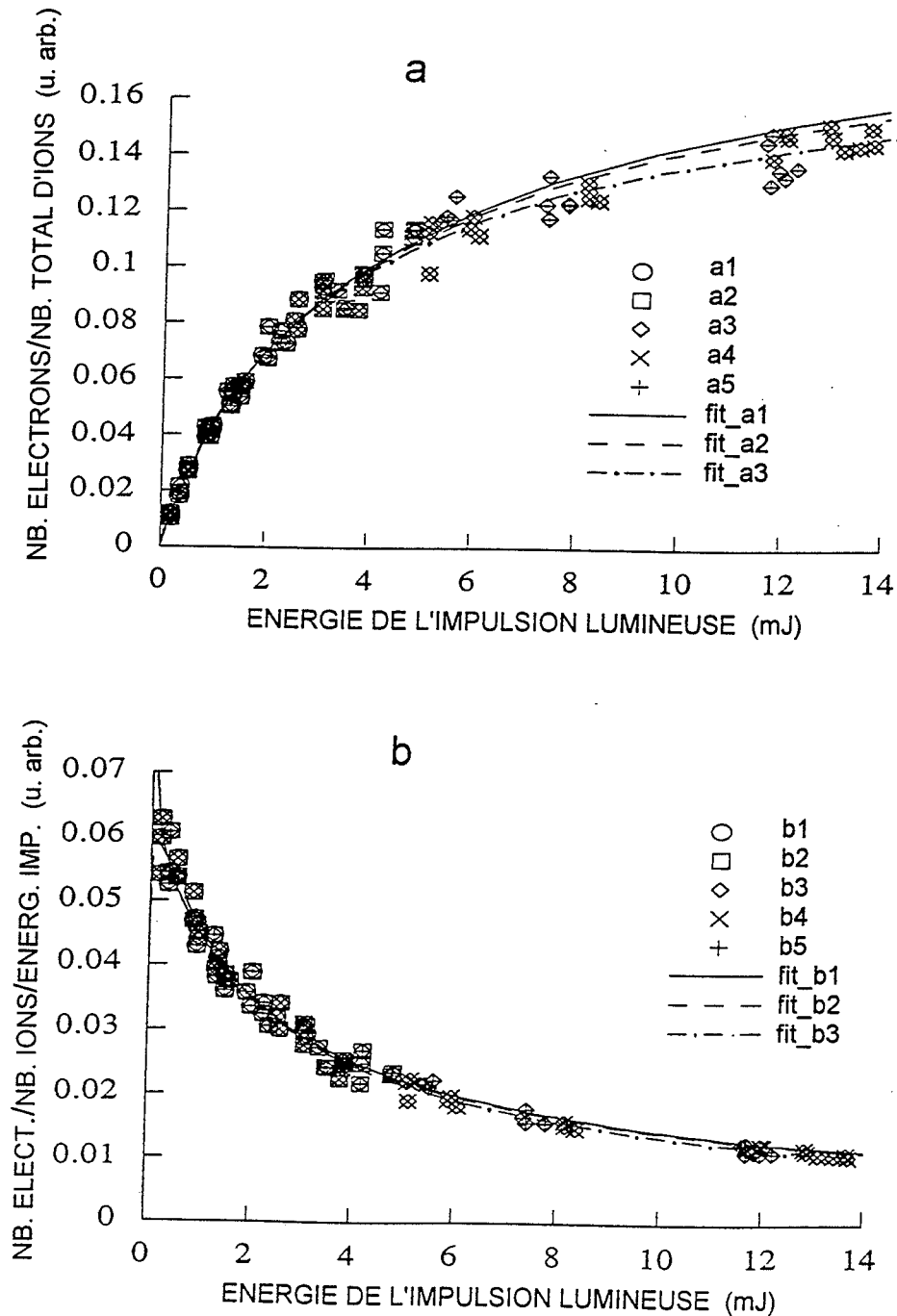


FIGURE D.II.3-2

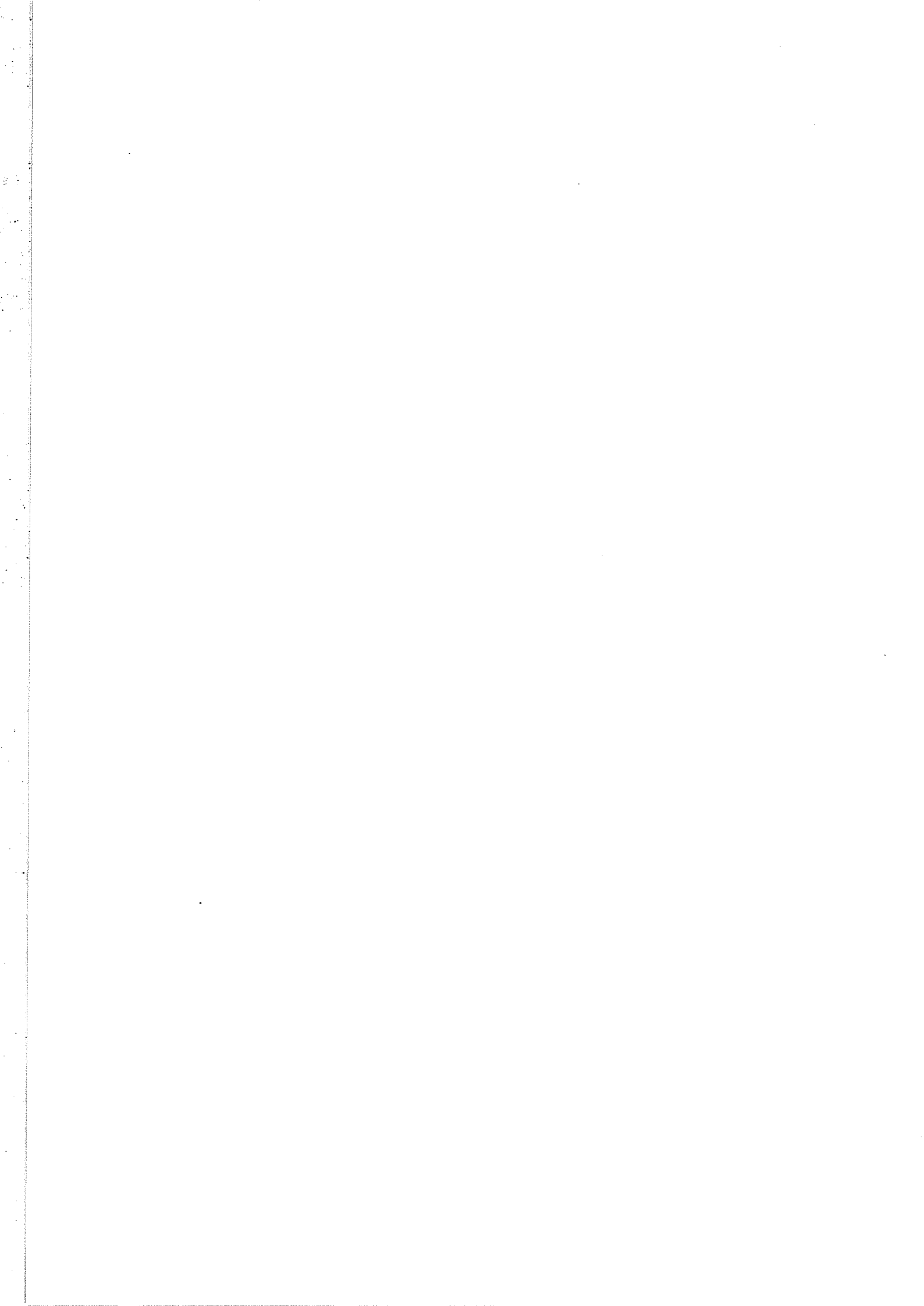
ASPECT DES COURBES DE SATURATION OBTENUES A 447 nm

- a.** VARIATION DU RAPPORT DU NOMBRE D'ELECTRONS EJECTES/NOMBRE TOTAL D'IONS EN FONCTION DE L'INTENSITE DU LASER
- b.** VARIATION DU MEME PARAMETRE PONDERE PAR RAPPORT A L'INTENSITE DU LASER

Les valeurs obtenues dans les deux cas sont en général différentes; une valeur unique de la section efficace est obtenue par l'introduction d'un paramètre supplémentaire d'ajustement, γ , défini ci-dessous:

$$(D.II.3-8) \quad \frac{N}{N_0}(\epsilon_0) \sim \gamma + \alpha F(\beta \epsilon_0) \quad \text{et} \quad \frac{1}{\epsilon_0} \cdot \frac{N}{N_0}(\epsilon_0) \sim \frac{\gamma}{\epsilon_0} + \frac{\alpha'}{\epsilon_0} F(\beta \epsilon_0)$$

Les fluctuations du système nuage d'ions - faisceau laser sont difficilement contrôlables. Heureusement, l'étude de l'influence des paramètres géométriques et des fluctuations aléatoires de l'intensité lumineuse montre que ces quantités n'ont qu'un très faible effet sur nos mesures. En revanche, l'analyse des données expérimentales est délicate, en particulier parce que la valeur du "paramètre de saturation", que nous définissons comme le rapport entre l'intensité lumineuse et l'intensité de saturation, doit être maintenue dans un domaine étroit. Quand l'intensité du faisceau est très élevée, et le paramètre de saturation se trouve au-delà de 5 - 6 unités, le rôle des "pieds" de la distribution lumineuse devient important et difficilement estimable. En deçà, la courbe de saturation ne possède pas suffisamment de points pour être bien définie et la mesure est impossible.



D.III. PHOTODETACHEMENT DE L'ION NEGATIF D'OR: DOMAINE D'ENERGIE ETUDIE

D.III.1 STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'OR

Le niveau fondamental de l'atome d'or est $5d^{10} 6s^2 S_{1/2}$. Son ion négatif possède donc une structure de type $5d^{10} 6s^2 S_0$, ce qui lui confère une bonne stabilité (EA = 2,3 eV). Lors du photodétachement l'ion perd un électron "s", le niveau du continuum est un niveau "p".

Par conséquent, le comportement de la section efficace juste au-dessus du seuil varie (Cf. D.I.3) comme $\varepsilon^{3/2}$. Hotop et Lineberger (1973) ont constaté que sur un intervalle d'approximativement 50 meV au-dessus du seuil, il n'y a pas de déviation par rapport à la loi de Wigner.

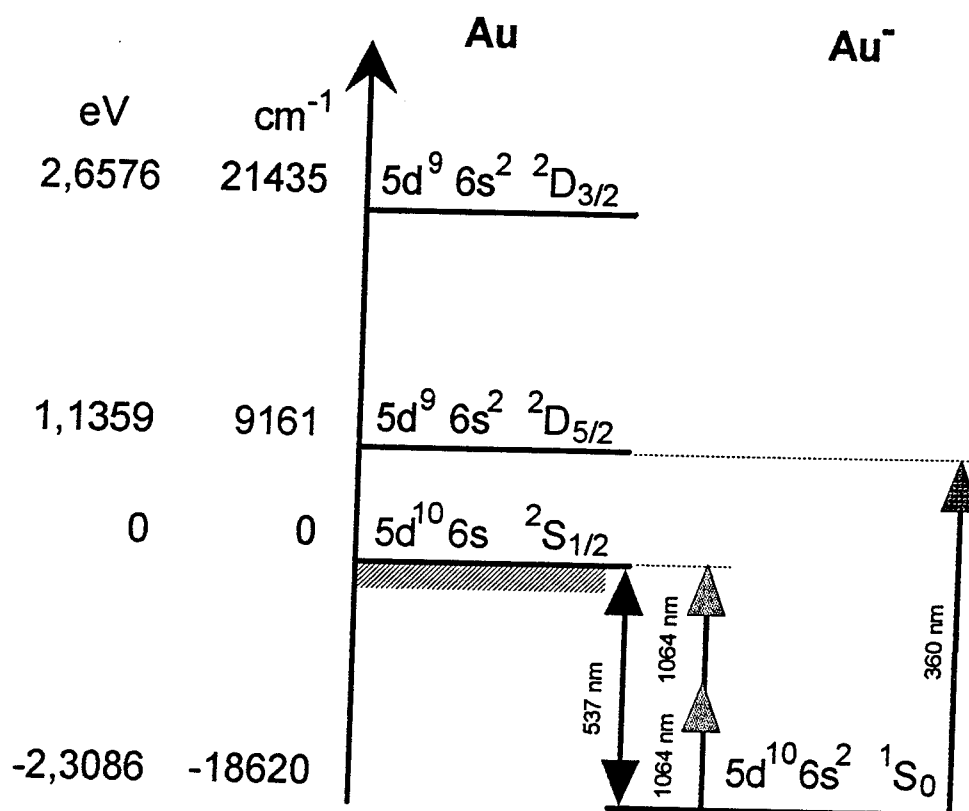


FIGURE D.III.1-1

STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'ATOME D'OR ET DE SON ION NEGATIF

En revanche, il n'existe pas d'informations sur le comportement de la section efficace de photodétachement au-delà de cet intervalle et en particulier au voisinage des énergies voisines des niveaux excités de l'or neutre, où des couplages éventuels niveau discret-continuum pourraient conduire à des fortes variations de la section efficace de photodétachement.

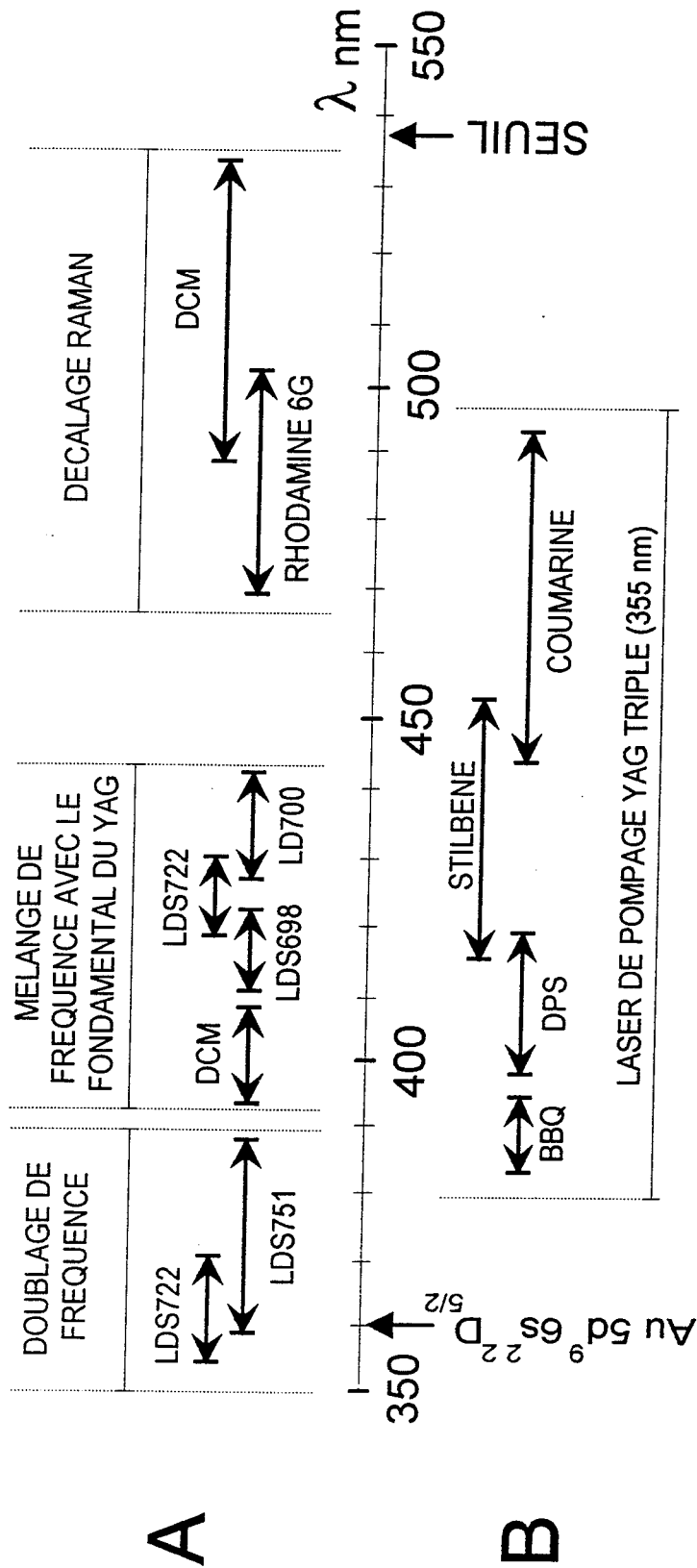


FIGURE D.III.2-2

DOMAINE DE LONGUEURS D'ONDE EXPLORÉ ET LES SYSTEMES LASER UTILISES

A - MESURES DE SECTION EFFICACE RELATIVE

B - MESURES DE SECTION EFFICACE ABSOLUE

D.III.2 EXPLORATION DU PHOTODETACHEMENT ENTRE LE SEUIL ET LE PREMIER NIVEAU EXCITE DE L'ATOME D'OR

Les mesures de section efficace de photodétachement nécessitant soit de larges plages de balayage, pour les mesures de section efficace relative, soit des intensités élevées, pour les mesures de section efficace absolue, nous avons essayé et utilisé différents systèmes laser. Les principes de fonctionnement de ces systèmes et la description des montages optiques utilisés sont donnés au chapitre D.IV.

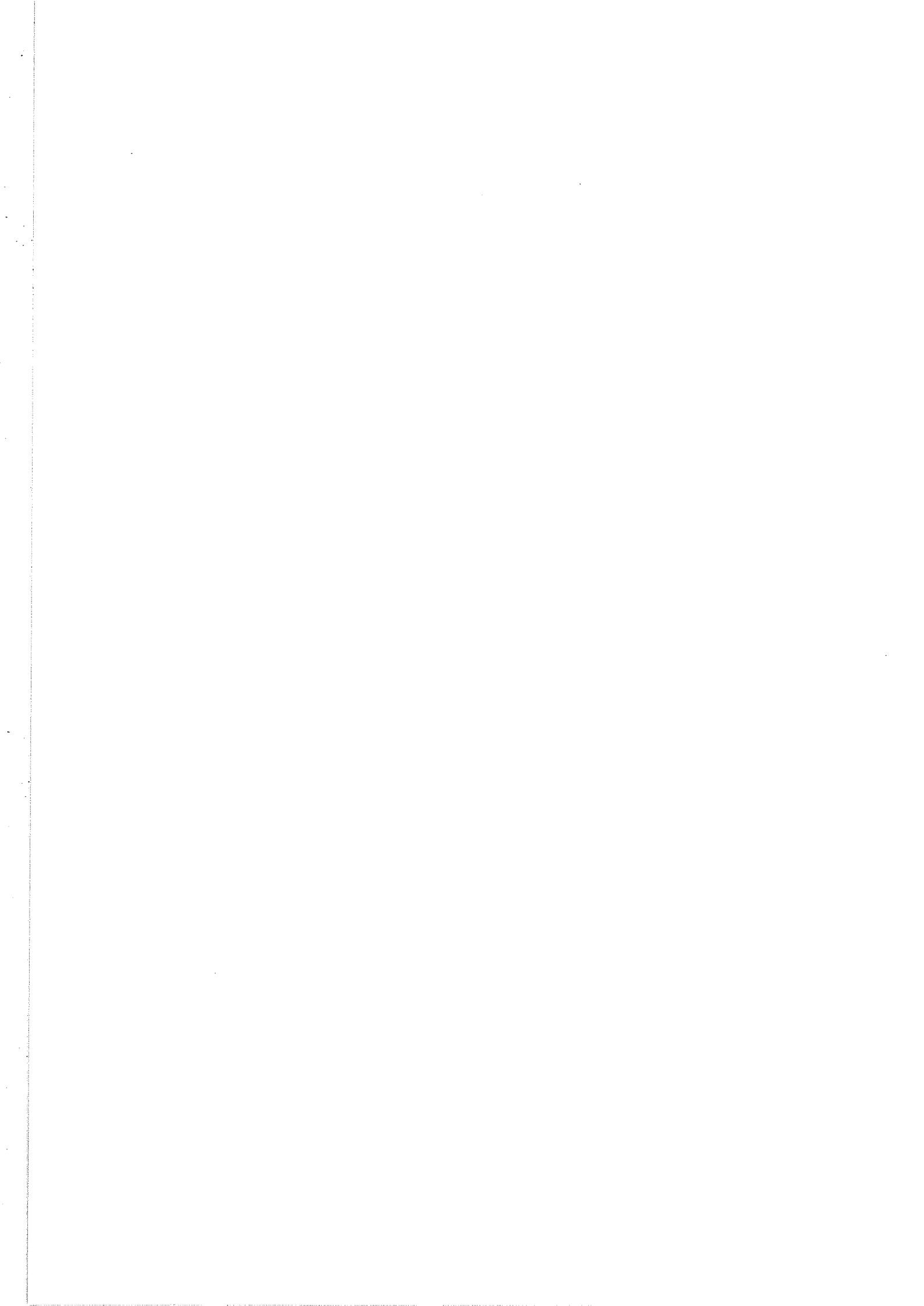
La figure D.III.2-1 présente le domaine de longueurs d'onde exploré et les zones couvertes par les systèmes laser accordables utilisés (Cf. D.IV.2). Pour des raisons de clarté les raies obtenues par le décalage Raman des harmoniques du laser Nd:YAG (Cf. D.IV.1), ne sont pas portées sur cette figure.

Deux séries de mesures ont été effectuées.

Dans une première série, le domaine de longueurs d'onde a été exploré par des mesures de section efficace relative (Fig. D.III.2-1A). Pour ce type de mesures il est nécessaire que la qualité du faisceau ne varie pas sur le domaine exploré. Les différentes portions du spectre de longueurs d'onde explorées à l'aide des différents lasers ont été raccordées soit par recouvrement soit à l'aide des mesures de section efficace absolue.

Les mesures de section efficace relative ont été complétées par des mesures de section efficace absolue (Fig. D.III.2-1B). Afin de pouvoir ajuster une courbe théorique aux données expérimentales, nous avons dû réaliser une analyse systématique de la distribution d'intensité dans une section du faisceau orthogonale à sa direction de propagation (Chap. D.IV.3).

En revanche, une haute résolution spectrale n'étant pas requise, des systèmes laser à colorant assez simples ont pu être utilisés pour ces mesures.



D.IV. ENSEMBLE OPTIQUE ET LASERS

Les expériences de photodétachement nécessitent l'envoi dans la trappe d'un faisceau de création d'ions et d'un faisceau de photodétachement, séparés dans le temps et dans l'espace (Fig. B.III.2-2 et D.IV.1-3). Ils sont tous les deux générés à partir du même laser Nd:YAG fonctionnant à un taux de répétition de 10 Hz et doublé en fréquence. Ce rayonnement, de longueur d'onde 532,4 nm, est divisé en deux faisceaux. L'un de ces faisceaux sert à la création des ions; il est bloqué par un obturateur un coup sur deux, afin de ne pas perturber la mesure pendant l'opération de photodétachement. La fréquence du cycle total de mesure est alors de 5 Hz. Le deuxième faisceau sert au pompage d'un laser à longueur d'onde variable qui produit le photodétachement. Les différents systèmes laser sont décrits dans ce chapitre (encadré SYSTEME LASER sur le schéma optique général D.IV.1-3).

D.IV.1 SYSTEMES LASER A LONGUEUR D'ONDE FIXE

a. Laser Nd:YAG (fondamental, deuxième et troisième harmoniques)

Un laser pulsé Nd:YAG a été utilisé pour la création d'ions Au^+ et pour le pompage des autres systèmes laser avec lesquels le domaine spectral utile a été exploré.

La deuxième (532,4 nm) et la troisième (355 nm) harmoniques sont obtenues respectivement par doublage de la radiation fondamentale (1064 nm) et par mélange de fréquences de la radiation fondamentale avec la deuxième harmonique.

Le hasard fait que l'énergie de photodétachement de l'ion Au^+ au seuil (2,301 eV), d'un côté, et la valeur de cette énergie augmentée de l'écart entre le seuil et le premier niveau excité de l'atome d'or (3,444 eV) de l'autre, soient très proches des énergies des photons émis respectivement par la deuxième (2,328 eV) et la troisième harmonique (3,493 eV) de la radiation fondamentale du laser Nd:YAG.

Ceci nous a permis d'exécuter une série d'expériences préliminaires de photodétachement en utilisant directement le laser Nd:YAG.

De plus, la puissance élevée du laser Nd:YAG utilisé¹ le permettant, et l'énergie des photons émis par la radiation fondamentale du laser Nd:YAG étant très légèrement supérieure (0,009 eV) à la moitié de l'énergie du seuil de photodétachement de l'ion Au^+ , des essais de photodétachement à deux photons ont été faits.

¹ Deux modèles de laser Nd:YAG ont été utilisés: Quantel YG 580 et YG 581.

La figure D.IV.1-1 présente des enregistrements comparatifs de signaux de photodétachement exécutés à un (a) ou deux photons (b) respectivement, sur des populations identiques d'ions d'or.

Sur la trace qui correspond au passage du faisceau laser dans la trappe vide on constate, dans les deux cas, l'existence d'un pic résiduel au même emplacement que le signal de photodétachement des ions négatifs. Ce pic peut être produit par des photoélectrons arrachés aux parois métalliques de la trappe par des réflexions parasites du laser.

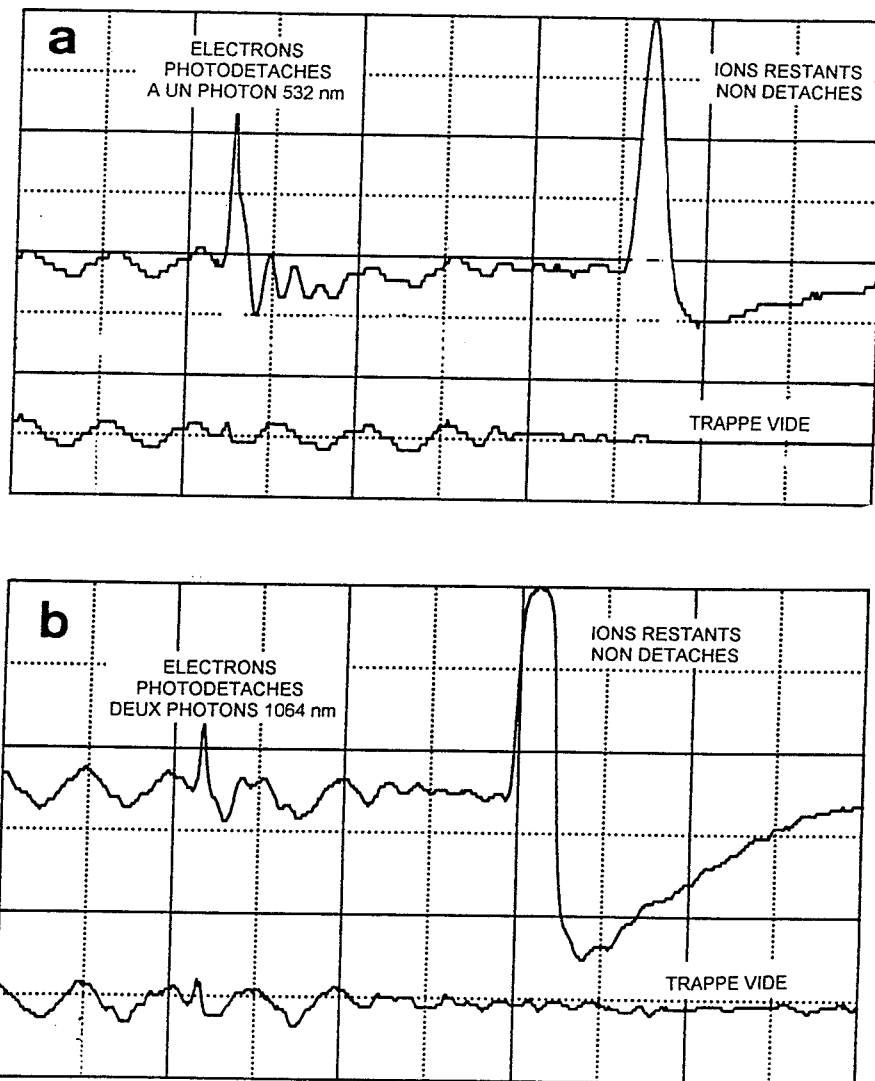


FIGURE D.IV.1-1

- a. PHOTODETACHEMENT DE L'ION D'OR A 1 PHOTON A 532 nm
- b. PHOTODETACHEMENT DE L'ION D'OR A 2 PHOTONS A 1064 nm

Il est aussi envisageable que ce pic soit produit par des photons diffusés sur les molécules du gaz résiduel, car le phénomène n'a pu être éliminé même par une forte diaphragmation du faisceau laser. En revanche, en

changeant le sens de propagation du faisceau laser dans la trappe, le pic parasite ne se manifeste plus, à condition, évidemment, que le faisceau traverse correctement la trappe. Au cours de ces expériences préliminaires, le faisceau pénétrait dans la trappe par le trou se situant du côté opposé au multiplicateur d'électrons (Fig. B.III.2-2).

Pour éviter cet inconvénient, toutes les expériences ultérieures sur le photodétachement de l'ion négatif d'or ont été exécutées avec des faisceaux laser qui pénètrent dans la trappe par le trou se situant en dessous et du même coté que le multiplicateur d'électrons (Fig. D.IV.1-3).

b. Décalage Raman des harmoniques dans différents milieux gazeux

Un nombre important de valeurs discrètes de longueur d'onde a été obtenu par le décalage des deux harmoniques du YAG par des petits incréments (décréments) de fréquence. Ces variations de fréquence ont été réalisées par effet Raman stimulé, en choisissant diverses combinaisons de décalages vibrationnel et rotationnel (Herzberg 1991).

Le phénomène peut être décrit (Fig. D.IV.1-2), comme une transition entre deux niveaux énergétiques d'une molécule par l'intermédiaire d'un *niveau virtuel* avec l'absorption d'un photon laser incident, $\hbar\omega_L$.

La différence d'énergie ΔE (D.IV.1-1) entre le niveau initial, E_i , et final, E_f , est une combinaison des valeurs de l'énergie de vibration, $\varepsilon_{\text{vibr}}$ et de l'énergie de rotation, ε_{rot} , de la molécule.

$$(D.IV.1-1) \quad \Delta E = n\varepsilon_{\text{vibr}} \pm k\varepsilon_{\text{rot}} \quad \text{où } n,k = 0,1,2,3$$

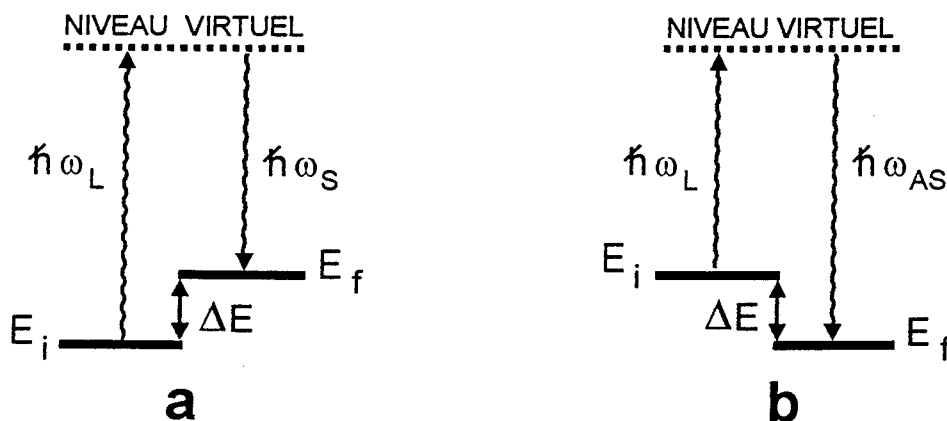


FIGURE D.IV.1-2

GENERATION DES RAIES STOKES (a) ET ANTI-STOKES (b)

Dans le premier cas, énergétiquement le plus probable, où $E_i < E_f$, le photon provenant du laser incident, $\hbar\omega_L$, trouve la molécule dans un état d'énergie basse (fondamental). Après la diffusion d'un photon $\hbar\omega_S$, la molécule reste dans un état excité. Le photon émis, $\hbar\omega_S$, porte le nom de photon Stokes et possède une énergie inférieure de ΔE au photon incident (Fig. D.IV.1-2a).

Le deuxième cas (Fig. D.IV.1-2b) suppose que la molécule se trouve initialement dans un état excité, E_i . Après l'interaction avec le photon initial, le système se "déexcite" du niveau virtuel vers un niveau inférieur d'énergie E_f par l'émission d'un photon $\hbar\omega_{AS}$. La radiation émise porte le nom de radiation anti-Stokes et son énergie est supérieure de ΔE à l'énergie du photon incident. L'excitation de la molécule est faite par le même laser par l'intermédiaire du processus a. On peut considérer que l'état final, E_f , après le processus a est l'état initial, E_i , pour le processus b. L'intensité des raies anti-Stokes est donc toujours plus faible que l'intensité des raies Stokes symétriques.

La figure D.IV.1-3 présente le schéma optique général où le SYSTEME LASER est constitué par un laser Nd:YAG et un ensemble de décalage par effet Raman (LAME $\lambda/4$, LENTILLE, CELLULE A GAZ, PRISME).

La cellule, capable de contenir le gaz sous une pression d'une dizaine de bars, est un simple tube en acier (longueur de 50 ou 100 cm), avec une fenêtre d'entrée inclinée sous un angle de Brewster et une fenêtre de sortie. Une lentille avec une longueur focale de 50 cm placée devant la fenêtre d'entrée permet la génération des raies par diffusion frontale (forward Raman scattering). Le faisceau émergent est collimaté et les raies obtenues sont séparées à l'aide d'un prisme.

Ce montage, plus facile à mettre en oeuvre qu'un système à guide d'onde (capillaire en verre), présente l'avantage, dans notre cas, que l'énergie du laser de pompage est distribuée sur un nombre restreint de raies, qui deviennent donc très intenses. Les variations de pression peuvent encore favoriser l'une ou l'autre de ces raies.

Nous avons fait des essais avec trois gaz différents dont les valeurs des énergies unitaires de décalage sont données au tableau D.IV.1-1. (Remarquer que le méthane, du fait de sa symétrie tétraédrique, ne présente pas de spectre Raman de rotation)

Pour chacun des gaz, d'abondants spectres de raies (Stokes et anti-Stokes) ont été obtenus pour les deux radiations de pompage: 355 nm et 532 nm.

Les raies Stokes produites par la radiation à 532 nm, possédant des

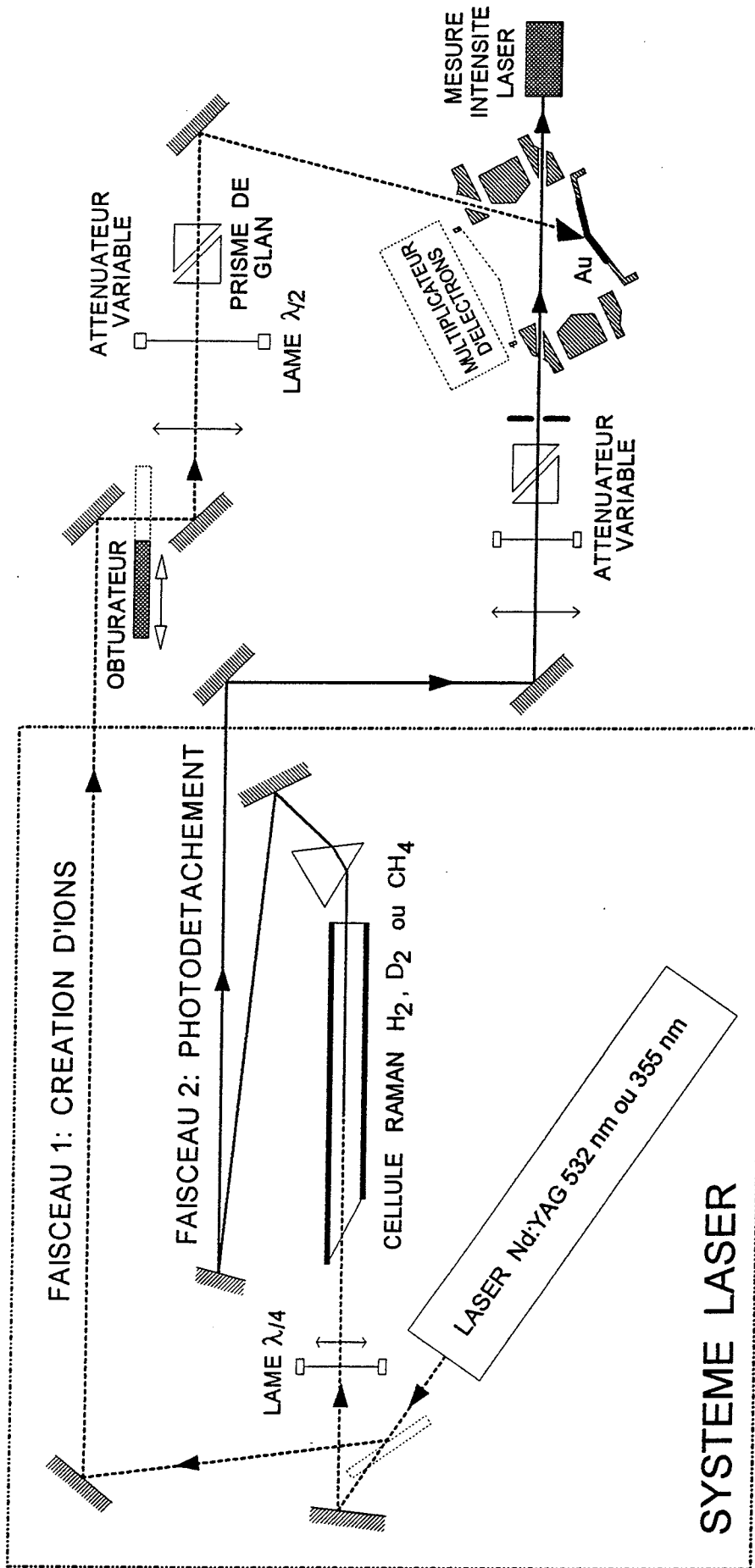


FIGURE D.IV.1-3

SCHEMA OPTIQUE GENERAL.
 SYSTEME LASER A LONGUEUR D'ONDE FIXE ET DECALEE PAR EFFET RAMAN

énergies en dessous du seuil de photodétachement, se trouvent en dehors du domaine exploré. L'utilité des autres raies, pour les mesures de section efficace absolue, a été appréciée en fonction de leur position et de leur intensité (capacité d'atteindre le niveau de saturation tout en maintenant un faisceau pas trop focalisé).

	Fréquence vibration (cm^{-1})	Fréquence rotation (cm^{-1})
Hydrogène	4155	587
Deutérium	2990	411
Méthane	2914	-

TABLEAU D. IV.1-1

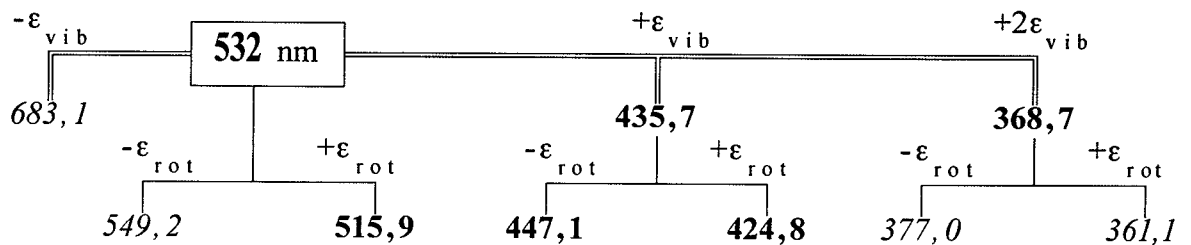
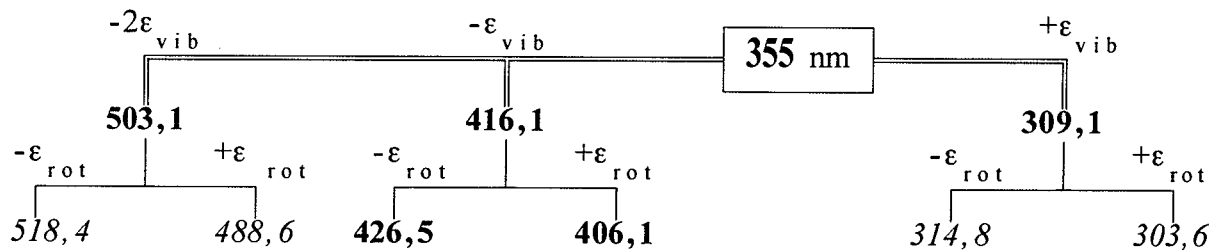
Le rendement de conversion du deutérium étant six fois inférieur à celui de l'hydrogène (Ottusch et Rockwell 1988, Chu *et al.* 1991), aucune des raies n'a été suffisamment intense pour saturer le photodétachement. De même, les raies obtenues avec de l'hydrogène pour des transitions correspondant à un décalage rotationnel de $\Delta\varepsilon = 1032 \text{ cm}^{-1}$ ou de $\Delta\varepsilon = 354 \text{ cm}^{-1}$, bien qu'observées en introduisant dans la cellule Raman un capillaire, qui joue le rôle d'un guide d'ondes (Bouloufa 1993), ne possèdent pas les intensités requises pour la saturation du processus de photodétachement.

Le méthane ne possédant pas de spectres de rotation, l'intensité de la radiation incidente est moins dispersée. Par conséquent, les trois premières raies anti-Stokes (460,6 nm, 406,1 nm et 363,1) obtenues à partir de la radiation 532 nm du Nd:YAG, avaient suffisamment d'intensité pour que le régime de saturation soit obtenu. Mais, la très grande énergie concentrée dans la cellule aboutit à la décomposition thermique du méthane. Des dépôts de carbone résultant de ce processus s'accumulent rapidement sur les fenêtres de la cellule: le méthane a été également abandonné.

Finalement, les seules raies utiles ont été obtenues avec de l'hydrogène (pression entre 6 et 10 bars). Des moments dipolaires de rotation suffisamment forts sont induits en utilisant de la lumière polarisée

circulairement. L'intensité des raies décalées en rotation augmente considérablement par l'utilisation d'une lame $\lambda/4$.

Les raies dont la longueur d'onde est donnée en italiques n'ont pas été utilisées, soit à cause du fait qu'elles se trouvent en dehors du domaine exploré, soit à cause de leur faible intensité.



Les systèmes laser à longueur d'onde fixe n'offrant pas assez de flexibilité pour l'exploration du domaine de longueurs d'onde souhaité, nous avons eu recours aux systèmes accordables, basés sur des lasers à colorant.

D.IV.2 SYSTEMES LASER A LONGUEUR D'ONDE VARIABLE

a. Laser à colorant (colorants à émission violet-bleue)

Le domaine de fréquence compris entre 383 nm et 491 nm a été exploré en utilisant plusieurs colorants qui présentent une fluorescence violet-bleue quand ils sont pompés en ultra-violet par la troisième harmonique du YAG (355 nm).

Un laser à colorant simple a été construit au laboratoire. Le montage est composé d'un oscillateur et d'un amplificateur qui comportent chacun une cellule dans laquelle circule la solution de colorant. Les cellules sont soumises au pompage optique à l'aide de lentilles cylindriques.

L'oscillateur possède de plus un résonateur équipé d'un élément optique intracavité (dans ce cas un réseau) qui assure la sélection de la longueur d'onde.

La fluorescence du colorant pompé s'étend sur une bande de quelques nanomètres. Un élément sélecteur (réseau) disposé dans la cavité permet de réduire la largeur de l'émission du laser qui se fait sur quelques modes seulement.

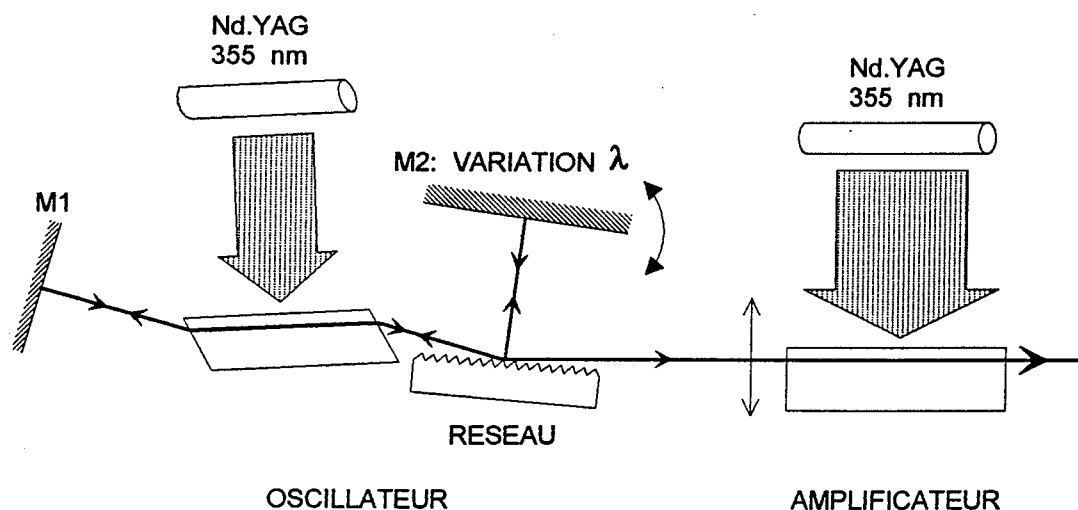


FIGURE D.IV.2-1

SCHEMA OPTIQUE D'UN LASER A COLORANT

Pour obtenir une bonne sélection, un grand nombre de traits du réseau doivent être illuminés. Pour cela, le faisceau attaque le réseau en incidence rasante. La cavité est formée par deux miroirs M_1 et M_2 (Fig. D.IV.2-1). Grâce à ce montage la longueur optique de la cavité est très petite, ce qui permet

aux photons d'exécuter plusieurs passages même si la durée de l'impulsion est très courte (10 ns). La sélection de la longueur d'onde est faite en inclinant, à l'aide d'une vis micrométrique, le miroir M_2 qui se trouve en face du réseau. Le faisceau de sortie du laser est obtenu par réflexion spéculaire sur le réseau, d'où il est envoyée vers l'amplificateur.

Dans l'amplificateur, qui n'est pas monté dans une cavité, l'excitation se produit lors d'un passage unique. La fluorescence émise par l'amplificateur est assez forte; la raie laser amplifiée est séparée de cette fluorescence à l'aide de prismes (Fig. D.IV.2-2).

L'intensité obtenue avec ce système laser, et d'autant plus le fait qu'à ces longueurs d'onde (violet-bleu) on est assez loin du seuil, nous a permis d'atteindre le régime de saturation et d'effectuer des mesures de section efficace absolue.

Le problème principal posé par ce type de laser est la durée de vie relativement courte des colorants excités dans le domaine violet-bleu. Leurs durées de vie, données pour une puissance moyenne de pompage de 1 watt, peuvent être inférieures à une dizaine d'heures. Par comparaison, la Rhodamine 6G pompée à 532 nm (chapitre suivant) a une durée de vie de 2000 heures.

b. Laser à colorant et décalage par effet Raman

Ce système laser diffère du système par décalage Raman incrémental (D.IV.1b) seulement par le fait que la longueur d'onde de la radiation incidente, provenant d'un laser à colorant, est ajustable. Dans ce sens, notons l'absence de la lame $\lambda/4$, car il n'existe plus de raison de privilégier les décalages rotationnels. En revanche, un meilleur rendement de conversion du laser incident a été obtenu par un double passage dans la cellule à gaz (Fig. D.IV.2-2).

Les avantages d'accordabilité sont contrariés par le fait que l'intensité du laser à colorant, beaucoup plus faible que celle du YAG, se distribue entre les diverses raies Stokes et anti-Stokes, et n'est pas suffisante pour obtenir le régime de saturation nécessaire aux mesures de section efficace absolue. Ce système laser a été utilisé donc exclusivement pour des mesures de section efficace relative.

Le laser à colorant (Fig. D.IV.2-2) possède un oscillateur monomode, basé sur une cavité laser à double excitation (laser continu en anneau et laser pulsé).

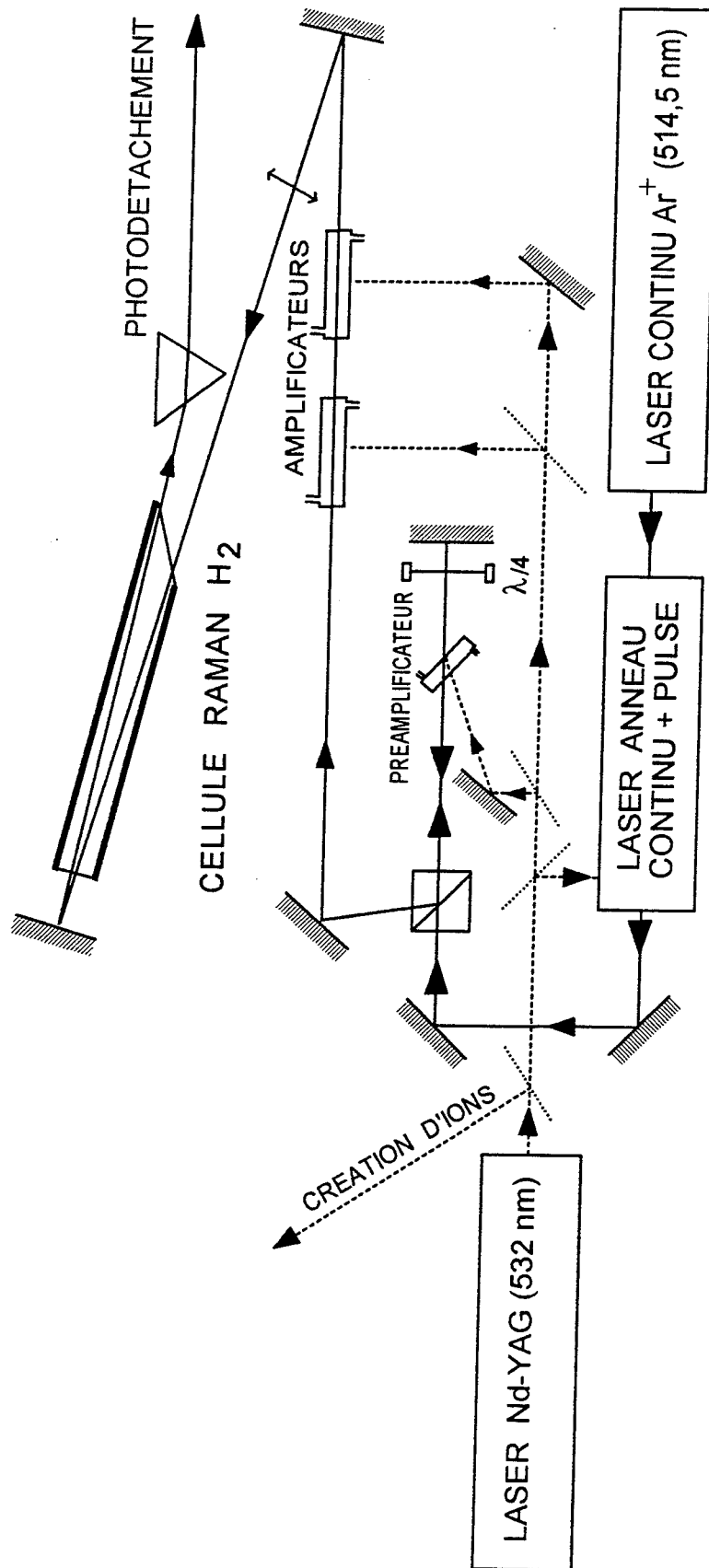


FIGURE D.IV.2-2

SYSTEME LASER A LONGUEUR D'ONDE VARIABLE (LASER A COLORANT) ET
 DECALAGE PAR EFFET RAMAN

Ceci confère une très haute qualité à son faisceau: finesse spectrale, grande dynamique de balayage en fréquence, très bonne stabilité (Cabaret 1986).

La chaîne d'amplificateurs, composée d'un préamplificateur à double passage et de deux amplificateurs, permet l'extraction d'un maximum d'énergie du laser de pompage (Nd:YAG doublé en fréquence).

Avec l'hydrogène, dont la molécule possède le plus important décalage vibrationnel, $\Delta\varepsilon_{\text{vibr}} = 4160 \text{ cm}^{-1}$, nous avons pu explorer le domaine de longueurs d'onde compris entre 468 nm et 533 nm en utilisant des colorants très robustes, Rhodamine 6G et DCM, dont le domaine de fluorescence se trouve dans l'orange.

c. Laser à colorant et doublage ou mélange de fréquences

Les domaines de longueurs d'onde 354-388 nm et 392-442 nm ont été explorés en utilisant respectivement le doublage de fréquence et le mélange de fréquences. Ce système a été utilisé pour des mesures de section efficace relative.

Nous avons utilisé un laser commercial Quantel (Datachrome TDL 50). L'oscillateur du laser à colorant diffère du laser présenté à la figure D.IV.2-1, par le fait que cette fois-ci (Fig. D.IV.2-3) l'expansion du faisceau de pompage qui attaque le réseau est effectuée par un télescope. L'ensemble est pompé par un laser Nd:YAG Quantel YG 810.

La radiation laser produite par le laser à colorant était soit doublée en fréquence (A), soit mélangée (B) avec la radiation fondamentale du Nd:YAG (1064 nm). Le doublage en fréquence de la raie émise par le laser à colorant a été réalisé dans un cristal de KDP. L'intensité de la raie doublée en fréquence, qui varie comme le carré de l'intensité du faisceau incident, ne permet pas la saturation du processus de photodétachement.

La radiation obtenue par mélange (B) additif dans un cristal KDP ne possède pas non plus assez d'intensité pour effectuer des mesures de section efficace absolue. Dans ce cas, l'intensité de la radiation obtenue après mélange dépend du produit des intensités du faisceau provenant du laser à colorant et du faisceau fondamental du Nd:YAG.

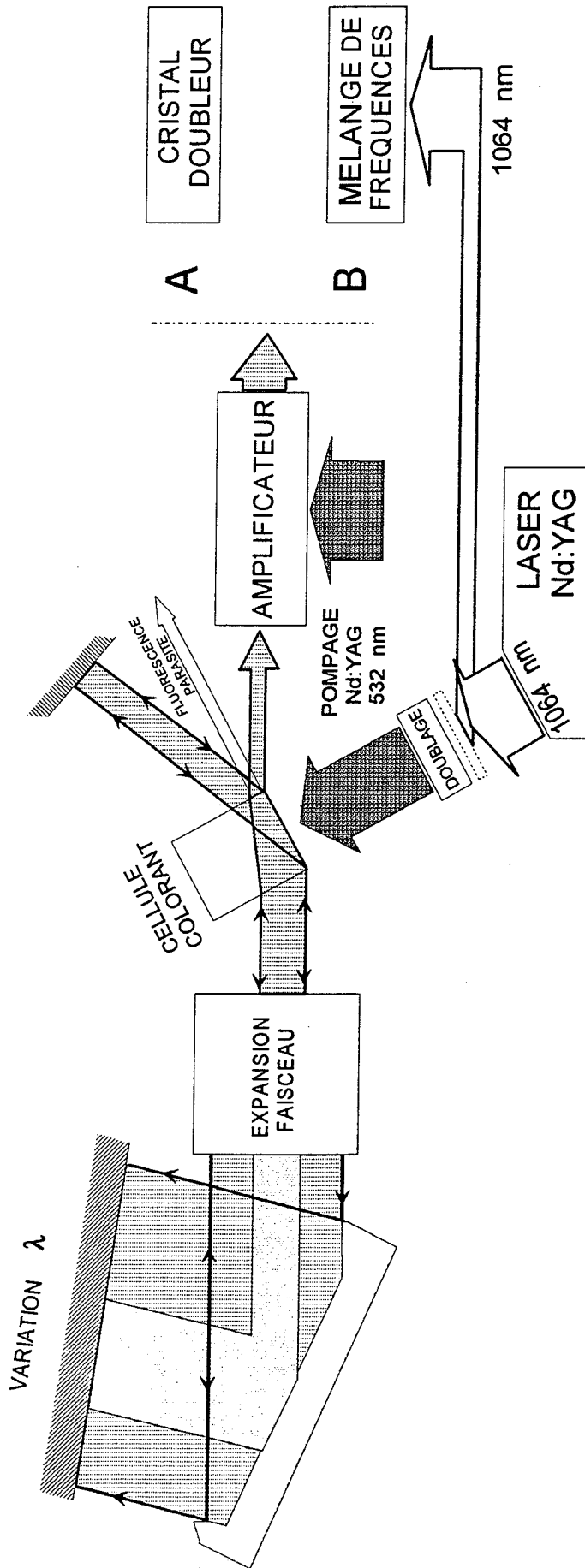


FIGURE D.IV.2-3

SYSTEME LASER A LONGUEUR D'ONDE VARIABLE (LASER A COLORANT) ET
 DECALAGE PAR DOUBLAGE OU PAR MELANGE DE FREQUENCES

D.IV.3 ANALYSE ET CARACTERISATION DU FAISCEAU.

Nous avons vu que la géométrie du faisceau et la distribution de l'énergie ont des effets très importants sur le régime de photodétachement (chapitre D.II.1,2) surtout à la saturation.

A l'exception des mesures effectuées avec les systèmes laser à longueur d'onde fixe (D.IV.1), pour les mesures de section efficace absolue, nous avons enregistré le profil de la distribution de l'intensité lumineuse au niveau du nuage d'ions. Pour les mesures à longueur d'onde fixe, nous avons supposé que le faisceau possède un profil gaussien et nous avons effectué une simple mesure des dimensions de la tache.

a. Mesure des dimensions de la tache laser à l'aide d'un diaphragme

Pour la série de mesures préliminaires, effectuées à l'aide du système laser à longueur d'onde fixe et décalage incrémental par effet Raman (D.IV.1), nous avons supposé une distribution régulière de l'intensité lumineuse à travers la tache laser. La forme de la tache est assimilée à une ellipse. Les dimensions verticale et horizontale de la tache laser ont été mesurées à l'aide d'un diaphragme avec une ouverture d'un diamètre de 50 μm , placé devant un élément photosensible (phototransistor).

L'ensemble, composé du diaphragme et du détecteur, est monté sur une unité de microdéplacement par translation X-Y. L'image de la tache focale au niveau du nuage d'ions, convenablement atténuée, est explorée à l'aide de ce système.

Par rapprochements successifs on cherche, à l'intérieur de la tache, le point où l'intensité lumineuse est maximale. Les deux directions de balayage se croisent à ce point (Fig. D.IV.3-2)², considéré comme l'origine des abscisses.

Après l'ajustement d'une courbe de Gauss sur la courbe expérimentale, on détermine les dimensions verticale (HAUTEUR) et horizontale (LARGEUR) de la tache.

Ces dimensions sont définies comme la distance entre les deux points, sur la gaussienne, où l'intensité lumineuse est égale à $1/e^2$ de sa valeur maximale.

²Pour des raisons de comparaison toutes les figures concernant la distribution de l'intensité lumineuse dans les différents faisceaux lasers utilisés sont présentés entre les pag. D.IV.16-17

La distribution des points expérimentaux sur les deux courbes présentées en figure D.IV.3-2 met en évidence la variation irrégulière de l'intensité lumineuse à travers une tache qui provient du faisceau laser Nd:YAG (deuxième harmonique). Pour des mesures de précision, il est nécessaire de connaître la distribution de l'intensité sur toute la tache laser, c'est à dire d'analyser le profil du laser.

On peut considérer que les deux courbes présentées en Fig. D.IV.3-2 fournissent une analyse du profil, mais limité à deux plans de coupe. La technique d'enregistrement du profil laser présentée dans ce qui suit, est en essence l'exploration du profil laser par des plans de coupe successifs.

b. Enregistrement du profil d'un faisceau laser à l'aide d'un dispositif CCD.

Le profil laser a été enregistré en utilisant une barrette CCD. La barrette (Thomson TH 7803A) est constituée de 1728 photodiodes adjacentes, alignées sur une longueur de 1,7 cm. Chaque photoélément (pixel) a une dimension de $10 \mu\text{m}$ (largeur) sur $13 \mu\text{m}$ (hauteur).

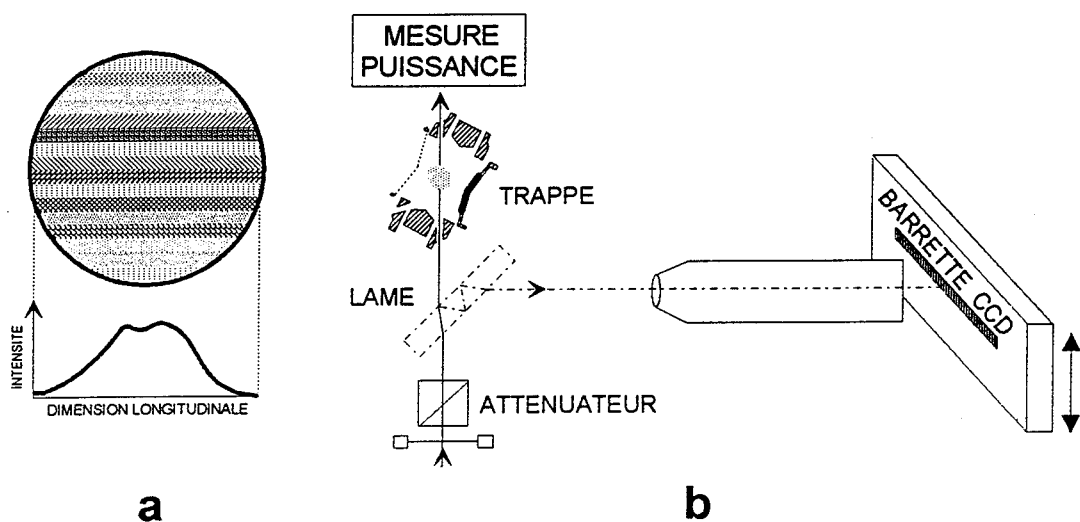


FIGURE D.IV.3-1

- MESURE DE LA DISTRIBUTION DE L'INTENSITE LUMINEUSE DANS LA TACHE LASER
- DECOUPAGE DE LA TACHE ET ASPECT DE LA DISTRIBUTION D'INTENSITE LE LONG D'UNE BANDE
 - MONTAGE EXPERIMENTAL

La distribution de l'intensité lumineuse a été mesurée en tradant verticalement la barrette à travers la tache laser, à l'aide d'une vis micrométrique. La tache laser est ainsi "décomposée" en une série de bandes étroites horizontales. Dans chaque bande la distribution de l'intensité lumineuse est mesurée pour un nombre de points égal au nombre de pixels illuminés (Fig. D.IV.3-1a). La hauteur d'un pixel étant de $13\ \mu\text{m}$, nous avons déplacé la barrette par des pas d'environ $0,05\ \text{mm}$. Le nombre de bandes horizontales est égal au nombre de pas de translation nécessaires pour traverser la tache.

Pour connaître la distribution de l'énergie à travers la section transversale du faisceau au centre de la trappe, l'image de la tache à ce point, qui est en principe le waist du laser, a été envoyée sur la barrette par réflexion sur une lame séparatrice (Fig. D.IV.3-1b). Pour des taches laser très petites, il a été nécessaire d'utiliser des objectifs de microscope pour l'agrandissement de l'image de la tache focale, de telle façon qu'un nombre d'approximativement 1000 photoéléments soient excités.

Le signal utile, entre zéro et $3\ \text{V}$ est superposé à un fond de $3\ \text{V}$. Par conséquent toute déviation de la ligne de base ou de sa compensation peut entraîner de très importantes erreurs de mesure. Le signal étant numérisé sur 8 bits, à la limite de saturation des photoéléments le signal correspondant à chaque pixel est de 256 coups. Considérons le cas d'un faisceau ayant une intensité égale à 10% du niveau de saturation. Si on suppose une erreur d'un coup dans la ligne de base de la barrette, l'erreur relative de mesure de cette intensité est de 37%. Les capteurs CCD possédant une excellente linéarité (la dynamique de la barrette utilisée est de 3500), à chaque série de mesures, l'intensité de la lumière a été ajustée pour se trouver, sur la pointe du pic, près du niveau de saturation. Quand le profil du laser est régulier, ce type d'erreur relative n'affecte que les mesures sur les ailes du pic. En revanche, les mesures des profils laser très "accidentés", possédant des points "chauds" (Fig. D.IV.3-5), peuvent être toujours affectés par ce type d'erreur qui est dû à la position de la ligne de base.

Ces raisons nous ont conduits à éclairer approximativement $2/3$ du nombre de pixels de la barrette et à ajuster, à chaque image, une ligne de base sur le signal d'obscurité fourni par les pixels non excités. Cette procédure a permis aussi d'éviter les problèmes liés à la dérive de la ligne de base, qui dépend de la température et de l'âge du dispositif, et qui peut avoir une importance considérable sur des mesures de longue durée.

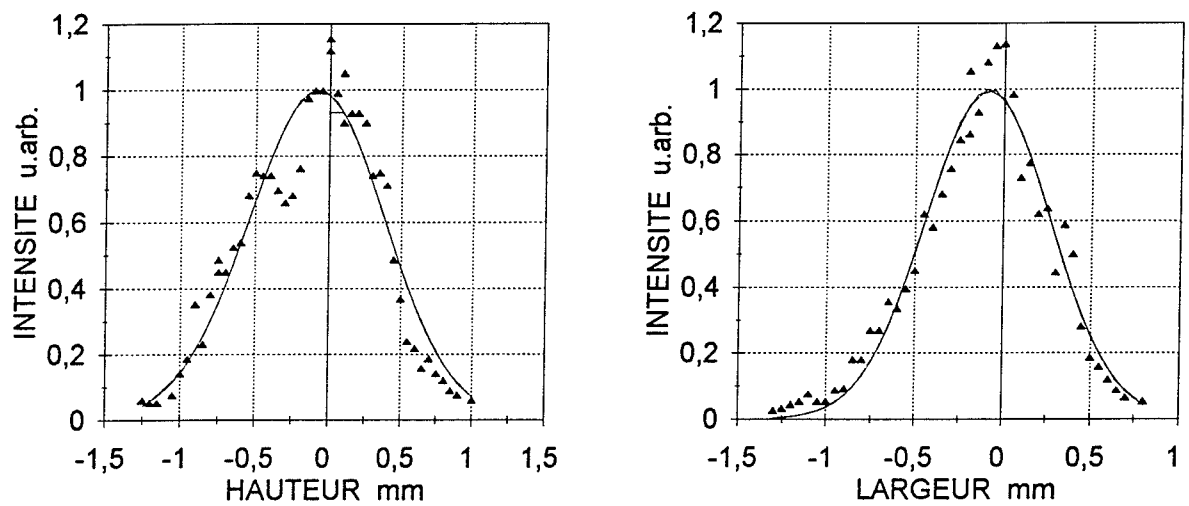


FIGURE D.IV.3-2

MESURE DE LA DIMENSION DE LA TACHE LASER (Nd:YAG DEUXIEME HARMONIQUE)
 DONNEES EXPERIMENTALES ET COURBES DE GAUSS AJUSTEES

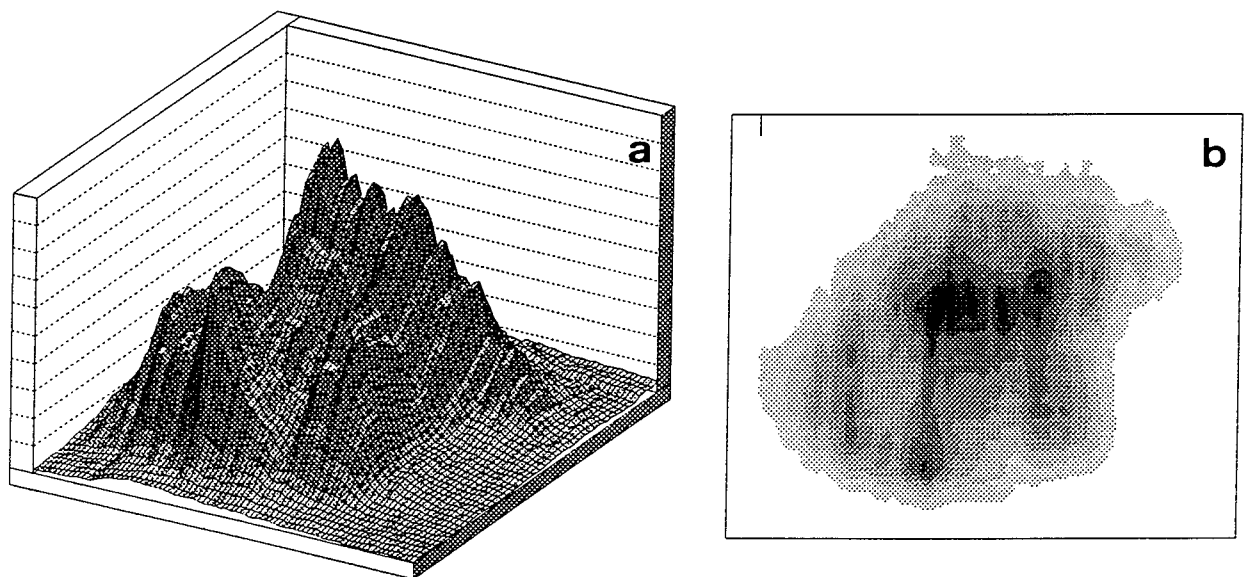


FIGURE D.IV.3-3

DISTRIBUTION DE L'INTENSITE DANS UN FAISCEAU LASER Nd:YAG TRIPLE
 ET DECALE PAR EFFET RAMAN (416 nm)

- a. ASPECT DE LA DISTRIBUTION EN TROIS DIMENSIONS
- b. DISTRIBUTION DES COURBES D'ISOINTENSITE

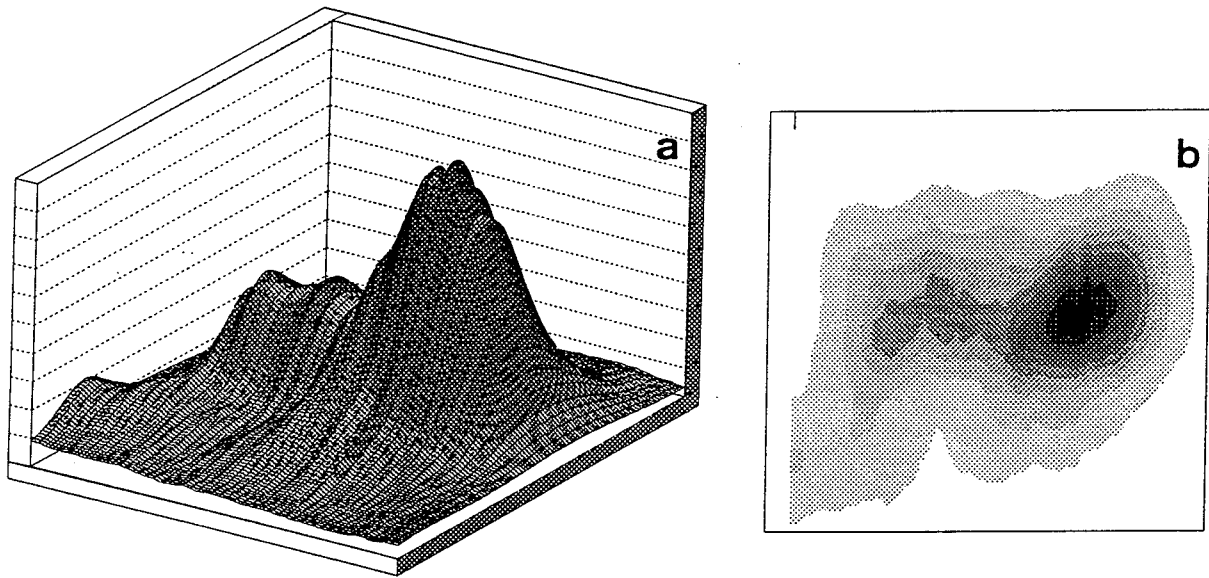


FIGURE D.IV.3-4

DISTRIBUTION DE L'INTENSITE DANS UN FAISCEAU LASER A COLORANT
STILBENE 3 ($\lambda=421$ nm) POMPE PAR LA TROISIEME HARMONIQUE DU Nd:YAG
a. ASPECT DE LA DISTRIBUTION EN TROIS DIMENSIONS
b. DISTRIBUTION DES COURBES D'ISOINTENSITE

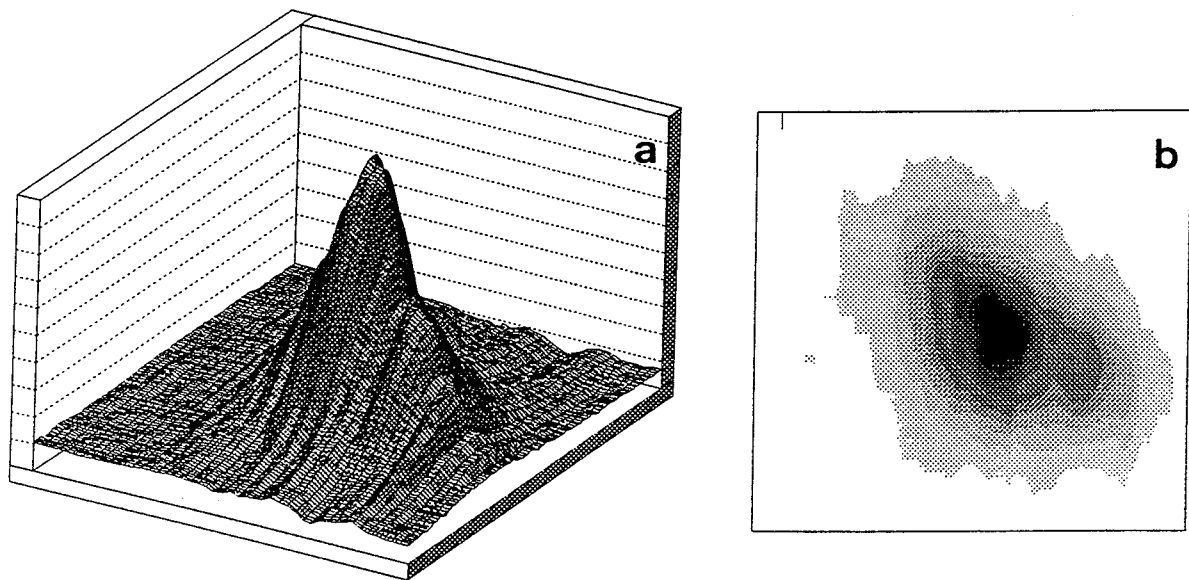


FIGURE D.IV.3-5

DISTRIBUTION DE L'INTENSITE DANS UN FAISCEAU LASER A COLORANT
DPS ($\lambda=408$ nm) POMPE PAR LA TROISIEME HARMONIQUE DU Nd:YAG
a. ASPECT DE LA DISTRIBUTION EN TROIS DIMENSIONS
b. DISTRIBUTION DES COURBES D'ISOINTENSITE

Un autre type d'erreur qui peut affecter les mesures est le rapport signal/bruit. Typiquement, après numérisation, ce bruit peut atteindre 2% du signal à la saturation. Le rapport S/N est donc de 50 sur le pic, mais il tombe à 7 au point où l'intensité est égale à $1/e^2$.

Les éléments photosensibles des CCD ne sont pas capables de supporter des éclaircissements supérieurs à quelques centaines de nanowatts par cm^2 ou à quelques dizaines de nanojoules par cm^2 . Ceci suppose, dans notre cas, une atténuation du faisceau laser d'approximativement 5 ordres de grandeur. Pour réaliser une telle atténuation, nous avons choisi la technique des réflexions multiples dans une lame épaisse (Fig. D.IV.3-1b). L'atténuateur variable (lame $\lambda/2$ et prisme de Glan), placé avant la lame épaisse, permet l'ajustement de l'intensité lumineuse sur le capteur CCD à un niveau proche de la saturation.

Après numérisation et accumulation dans un registre de mémoire, le signal, qui représente la moyenne de 128 ou 256 mesures successives pour chaque "bande", est transféré à l'ordinateur. Le profil du laser est obtenu par le traitement de l'ensemble des bandes en considérant que le signal fourni par chaque pixel (hauteur 13 μm) est représentatif pour toute la hauteur de la bande (0,05 mm environ).

La figure D.IV.3-3 présente l'aspect de la distribution de l'intensité à travers un faisceau provenant d'une radiation (416 nm) obtenue par décalage Raman de la troisième harmonique du laser Nd:YAG.

Aussi bien pour le système laser décalé par effet Raman, que pour les lasers à colorant, la qualité du faisceau émergent dépend évidemment de la qualité du faisceau laser de pompage. Il existe quand même des configurations ou des paramètres de fonctionnement plus ou moins favorables.

Notons, dans le cas du système laser par décalage Raman, que la qualité du faisceau final peut être améliorée (Ottusch et Rockwell 1988) si l'oscillateur est séparé de l'amplificateur et si dans l'amplificateur on utilise le rayonnement produit dans l'oscillateur par retrodiffusion (backscattering). Ce montage, assez complexe, comporte évidemment deux cellules Raman. Nous avons préféré le montage à cellule unique qui utilise la radiation Raman générée par diffusion frontale (forward scattering). Comme nous avons enregistré le profil du laser à chaque série de mesures, la précision n'est pas beaucoup affectée par la moindre qualité du faisceau émergent.

Dans le cas du laser à colorant, on peut faire la remarque que l'aspect du profil dépend aussi du colorant utilisé. Les profils obtenus avec du Stilbène 3, beaucoup plus irréguliers que ceux fournis par d'autres colorants (BBQ, Coumarine 460 ou DPS), peuvent être mis en relation avec la moindre efficacité relative du stilbène (50% par rapport à la coumarine). Il est clair que l'obtention de faisceaux de même intensité impliquerait le doublage de la puissance du laser de pompage. De plus, le domaine de longueurs d'onde couvert par le stilbène se trouve plus vers le rouge que ceux du BBQ ou du DPS, là où la section efficace de photodétachement est plus faible. Par conséquent, pour obtenir la saturation du phénomène de photodétachement il est nécessaire d'augmenter encore l'intensité du faisceau. Ceci est obtenu au dépens de la qualité du faisceau. D'un autre côté, le stilbène a une très faible stabilité. Pour une même puissance du faisceau d'excitation, le stilbène se dégrade 90 fois plus vite que le BBQ; sa durée de vie, considérée comme la baisse de ses performances de 50%, n'est que de 9 Wh.

Les mesures d'énergie ont été faites à chaque impulsion du laser à l'aide d'une tête de mesure pyroélectrique (Laser Precision Energy Meter modèle RJP 734 ou RJP 735).



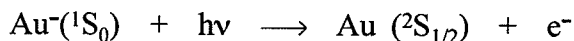
D.V. VARIATION DE LA SECTION EFFICACE DE PHOTODETACHEMENT DE L'ION NEGATIF D'OR EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE

Afin d'étudier la variation de la section efficace de photodétachement de l'ion Au⁻ en fonction de la longueur d'onde de la radiation excitatrice, nous avons commencé par effectuer des mesures de section efficace relative.

La figure D.V-1 présente l'ensemble des mesures de section efficace relative, ainsi que les mesures de section efficace absolue pour quelques fréquences du rayonnement excitateur, obtenues par décalage Raman du deuxième et du troisième harmonique d'un laser Nd:YAG.

Il est intéressant de remarquer que, dans un domaine assez important au-dessus du seuil (au moins 2500 cm⁻¹), il existe une bonne concordance de nos mesures avec la loi de Wigner. Pour comparaison, nous avons calculé et représenté (en pointillé) la courbe décrite par cette loi de seuil.

Rappelons que, pour le processus de détachement:



où un électron *s* est photodétaché vers un continuum *p*, la loi de Wigner (chapitre D.I.4) montre qu'au voisinage du seuil la section efficace est donnée par:

$$(D.V-1) \quad \sigma = aE^{3/2} = b(\nu - \nu_0)^{3/2}$$

où *a* et *b* sont des constantes, *E* est l'énergie de l'électron éjecté, ν et ν_0 sont les nombres d'onde correspondant à l'énergie du photon incident et celle correspondant au seuil, respectivement.

La courbe présentée a été construite en utilisant une constante $b = 2,2 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^{1/2}$, déduite en utilisant la mesure de la section efficace absolue la plus proche du seuil que nous avons effectuée, c'est à dire à 532 nm. La valeur de cette section efficace est de $0,52 \pm 0,04 \text{ Mbarns}$ ($0,52 \pm 0,04 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$). La valeur de notre constante *b* est en parfait accord avec la valeur de $2,3 \cdot 10^{-22} \pm 30\% \text{ cm}^{1/2}$, calculée de la même manière, à partir des mesures de section efficace absolue effectuées par Hotop et Lineberger en 1973.

Sur le domaine très restreint, entre le seuil et 516 nm, sur lequel d'autres auteurs ont effectué des mesures expérimentales de section efficace absolue (Hotop et Lineberger 1985), l'accord avec nos mesures est excellent.

L'ensemble des mesures présenté en Fig. D.V-1 montre que la croissance de la section efficace avec l'énergie du photon incident n'est pas monotone sur tout le domaine étudié. Le spectre a été examiné plus en détail (Fig. D.V-2 et D.V-3); des mesures de section efficace absolue ont été effectuées pour un grand nombre de longueurs d'onde. Pour obtenir le rayonnement nécessaire, nous avons utilisé un laser accordable à colorant pompé par le troisième harmonique d'un laser Nd:YAG (355 nm).

Sur une première portion, entre 490 nm et 450 nm, couverte par l'utilisation de la Coumarine-420 (Fig. D.V-2) la croissance de la section efficace ne présente pas des accidents remarquables et suit une allure proche de la loi de Wigner.

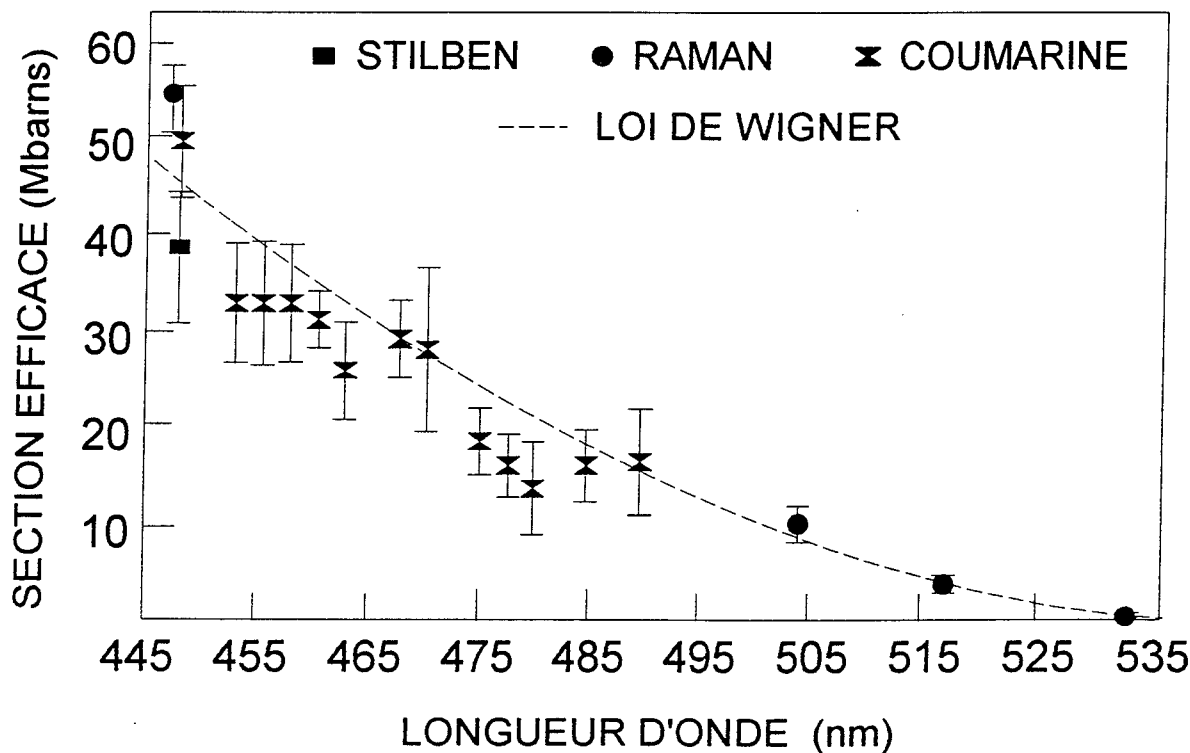


FIGURE D.V-2

VARIATION DE LA SECTION EFFICACE ABSOLUE DE PHOTODETACHEMENT DE L'ION NEGATIF D'OR ENTRE 532 ET 450 nm (LASER A COLORANT: COUMARINE-420)

La portion suivante du spectre examinée en détail, comprise entre 450 nm et 415 nm, est présentée sur la figure D.V-3. Le colorant utilisé pour couvrir ce domaine a été principalement le Stilbène-3. Notons, à la jonction entre le domaine couvert par le Stilbène-3 et le domaine couvert par la Coumarine-420, la bonne concordance entre des mesures effectuées avec les différents lasers (accordables à colorant et par décalage Raman).

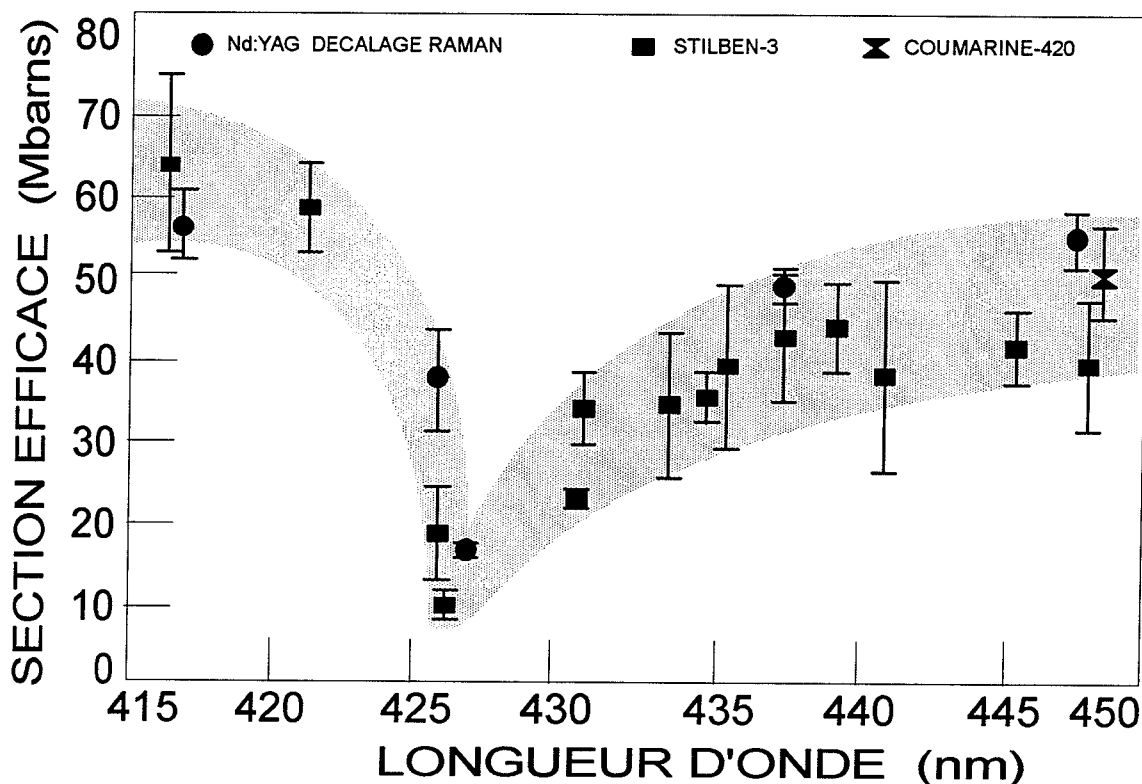
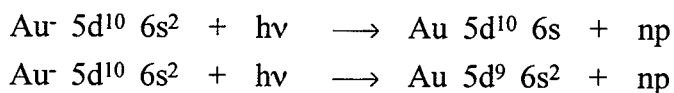


FIGURE D.V-3

VARIATION DE LA SECTION EFFICACE ABSOLUE DE PHOTODETACHEMENT DE L'ION NEGATIF D'OR ENTRE 415 ET 450 nm (LASER A COLORANT: STILBENE-3)

La croissance monotone de la section efficace est interrompue après 450 nm. Cette deuxième série de mesures de section efficace absolue confirment la présence de l'accident mis en évidence par les mesures relatives et par les mesures absolues à des longueurs d'onde fixes (Raman). La section efficace présente un minimum assez profond vers 425 nm (23500 cm⁻¹).

Différents phénomènes peuvent contribuer à l'apparition de ce minimum local. Notons la possibilité d'une interaction entre les deux voies de photodétachement possibles:



L'existence de cette "résonance" étroite pourrait être expliquée aussi par la présence d'un niveau excité, autodétachant, $5d^9 6s^2 6p \ ^3P_1$. Cette hypothèse est étayée par la valeur de l'énergie correspondant à ce niveau, $\approx 2,35 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, obtenue par l'extrapolation des énergies correspondantes de la série iso-électronique (Fig. D.V-4).

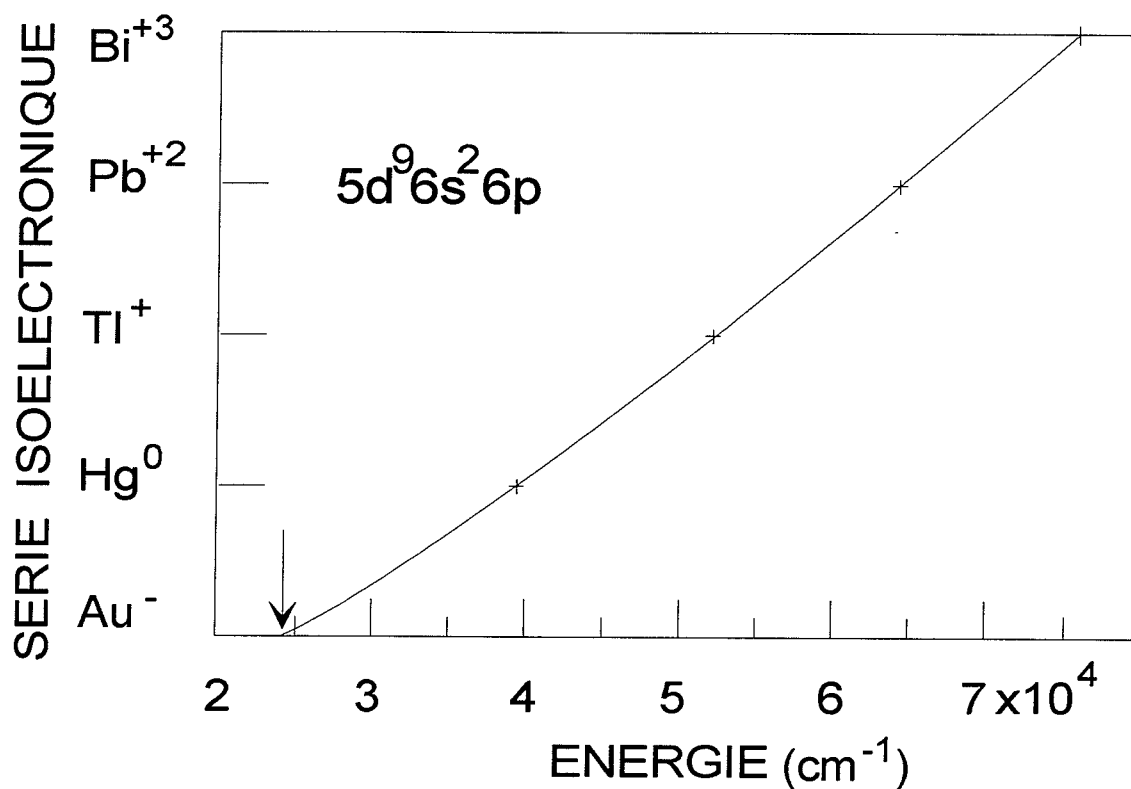
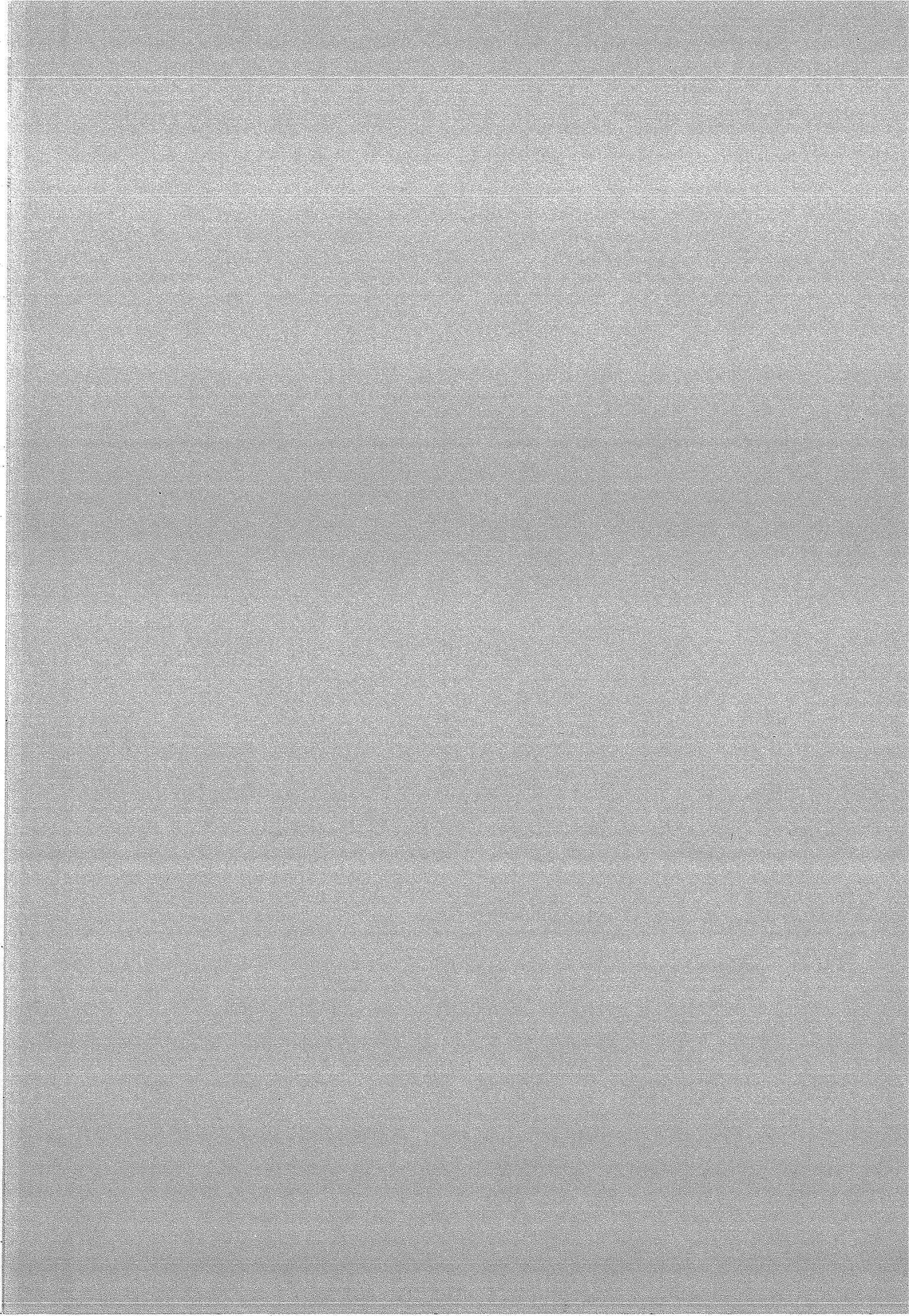


FIGURE D.V-4

EXTRAPOLATION GRAPHIQUE DE L'ENERGIE CORRESPONDANT AU NIVEAU $5d^9 6s^2 6p \ ^3P_1$ A L'AIDE DE LA SERIE ISOELECTRONIQUE: **HgI**, **TlII**, **PbIII**, **BiIV**.

Seule une étude théorique approfondie pourrait confirmer ces hypothèses.





E. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'avancement des études théoriques sur la structure des ions négatifs a donné un nouvel essor aux études expérimentales sur le photodétachement de ces ions et aux mesures de sections efficaces de photodétachement.

Des espèces aussi fragiles que les ions négatifs posent des problèmes aussi bien pour leur création, que pour leur étude. Nous avons conçu et réalisé une trappe radiofréquence qui joue un rôle essentiel aussi bien pour la création des ions, que pour leur étude. Les ions, créés par impact laser sur une cible, restent piégés à l'intérieur de la trappe où ils sont soumis à des investigations spectroscopiques.

Dans les expériences sur des ions confinés dans une trappe, il est important de connaître la forme du nuage et la distribution des vitesses. Les méthodes de détection optique étant inopérantes dans le cas des ions négatifs, nous avons mis au point et utilisé des méthodes d'analyse des distributions de position et de vitesse axiale qui s'appliquent à n'importe quel type d'ion, positif ou négatif, atomique ou moléculaire.

Les deux méthodes proposées, l'une par temps de vol et l'autre par sélection de vitesse en champ répulsif, fournissent des résultats comparables avec, toutefois, un décalage de l'évaluation de l'énergie des ions de l'ordre de 0,3 eV. Des simulations sur ordinateur justifient ce décalage par la pénétration, à travers les grilles d'analyse, du champ parasite dû à la haute tension utilisée pour polariser le détecteur.

L'étude de la variation de la section efficace de photodétachement avec l'énergie du photon incident et la recherche des résonances constitue un aspect important de l'étude des ions négatifs. Nous avons entrepris l'étude de la variation de la section efficace de photodétachement de l'ion négatif d'or depuis le seuil de photodétachement jusqu'au delà du premier niveau excité de l'atome d'or neutre (18800 à 32400 cm^{-1}).

Les mesures de section efficace relative nous ont montré que sur un premier domaine, jusqu'à 2500 cm^{-1} au-dessus du seuil, l'évolution de la section efficace avec l'énergie du photon incident est en bon accord avec la loi qui gouverne son évolution au seuil (loi de Wigner).

Des mesures de section efficace absolue effectuées à des fréquences fixes, obtenues par décalage Raman du deuxième harmonique (532 nm) et du troisième harmonique (355 nm) d'un laser Nd:YAG, ont couvert un domaine de longueurs d'onde compris entre 309 et 532 nm. La valeur de la section efficace obtenue près du seuil à 532 nm, est $0,52 \pm 0,04$ Mbarns. Cette valeur - qui marque le début du domaine que nous avons étudié - est en bon accord avec les

résultats donnés par d'autres auteurs.

L'ensemble des mesures de section efficace montrent que la variation monotone de la section efficace avec l'énergie du photon incident est interrompue par une brusque diminution vers 23500 cm^{-1} . Cet accident, assez profond, a été confirmé par des mesures supplémentaires de section efficace absolue à l'aide d'un laser accordable à colorant, dans le même domaine spectral. Cette "résonance" peut être due à la présence d'un niveau excité, autodétachant, $5d^9 6s^2 6p \ ^3P_1$.

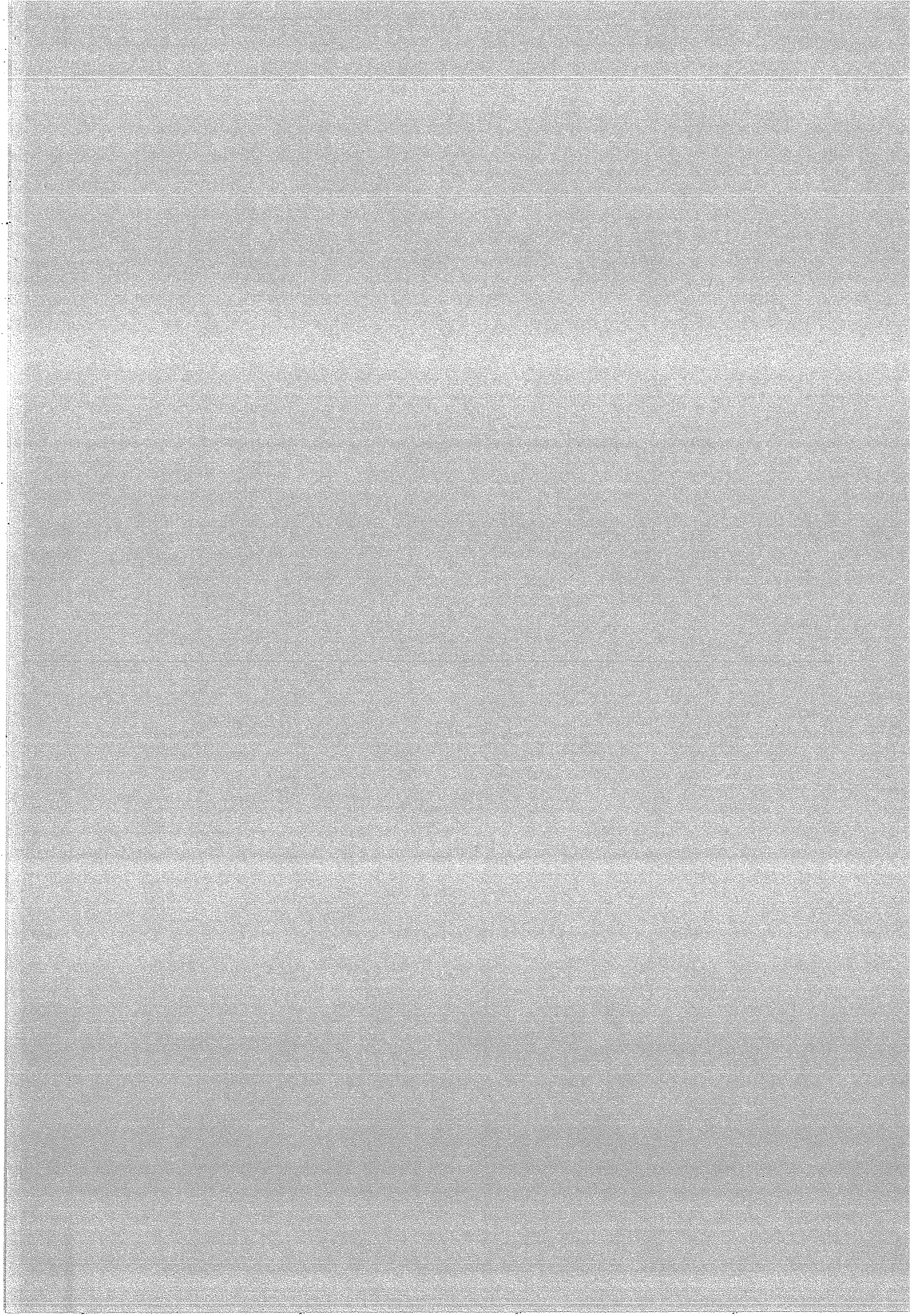
Il serait intéressant de confronter l'ensemble de nos résultats à une étude théorique. La description de l'état fondamental et des résonances correspondant aux niveaux excités métastables requiert un traitement soigneux des interactions entre les électrons. Le nombre réduit d'études théoriques n'est pas seulement la conséquence de la complexité de ces calculs, mais aussi de l'inexistence de mesures expérimentales capables de fournir un test sensible au calcul des corrélations électroniques. La richesse de nos mesures avec une densité élevée de points vient de combler cette lacune.

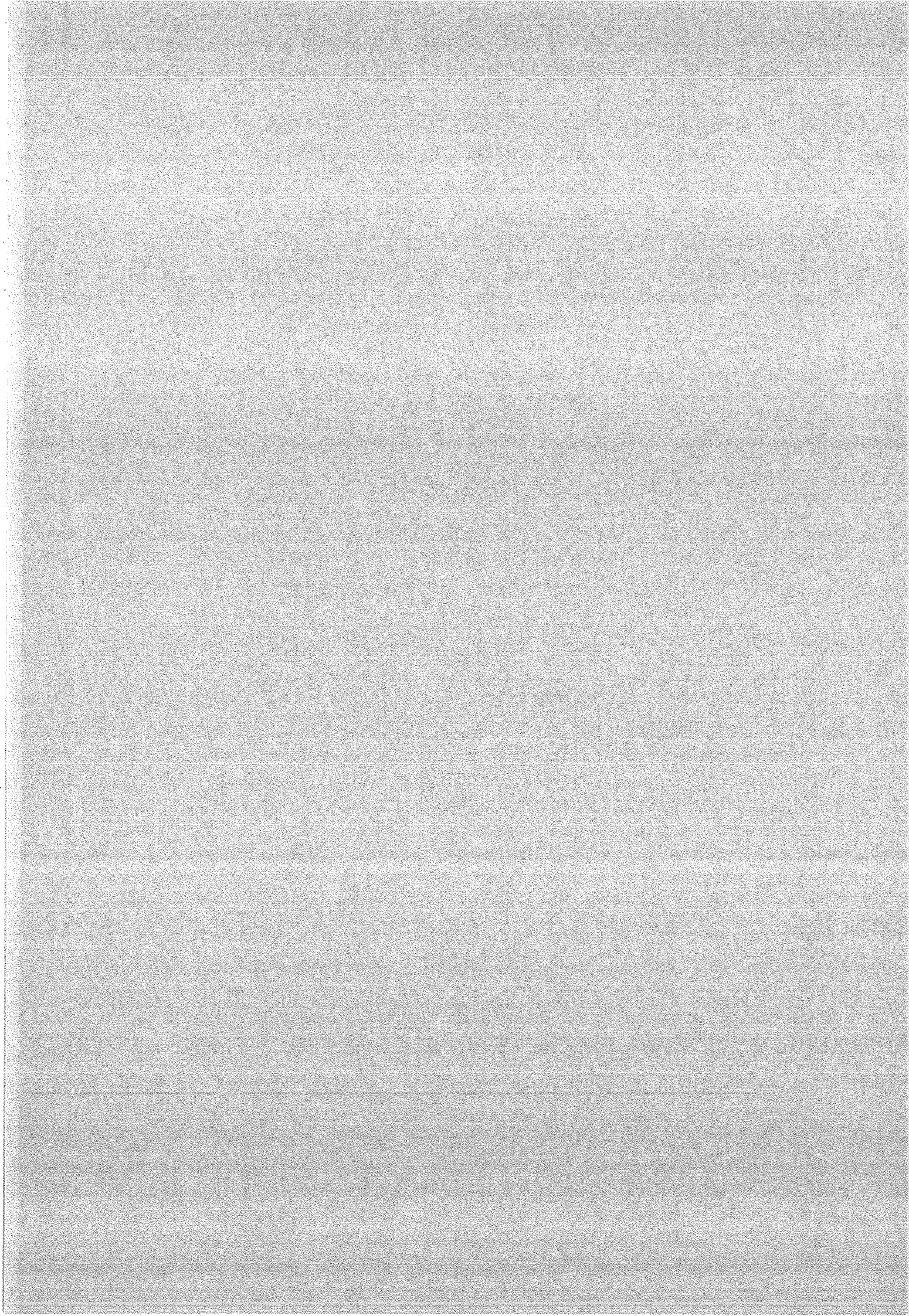
L'utilité de l'extension de nos investigations à d'autres métaux du même groupe (Ag ou Cu), pour lesquels des études théoriques ont été publiées depuis le commencement de nos expériences, est indiscutable.

Une autre perspective intéressante, offerte par la possibilité de piéger des ions d'or positifs en présence d'ions d'or négatifs, serait la réalisation d'une opération de "photoionisation des ions négatifs". Une expérience de ce type suppose l'éjection simultanée de deux électrons de l'ion négatif dans un processus unique, par l'utilisation du rayonnement laser. L'expérience a pour but d'obtenir un ion positif monochargé à partir d'un ion négatif. La méthode actuelle, utilisée dans les accélérateurs à ions lourds, qui fait appel à une technique de stripping d'ions négatifs qui traversent une feuille de carbone, a une efficacité réduite imputable à la production d'ions de charge multiple.

Une méthode originale de refroidissement des ions négatifs, basée sur le photodétachement des ions les plus énergétiques et sur la rethermalisation collisionnelle du nuage, a été proposée dans ce laboratoire (Crubellier 1990).

Ce type d'expérience, étape préliminaire des études de spectroscopie hyperfine sur les ions négatifs, n'est pas envisageable sans une méthode de mesure de température adaptée à un nuage d'ions négatifs. Les deux méthodes d'analyse de l'énergie cinétique des ions, proposées dans ce mémoire conviennent à ce type de mesure et peuvent être utilisées pour piloter le processus de refroidissement.





F. ANNEXES

F.I. POLARISATION DE LA TRAPPE.

SCHEMAS ELECTRONIQUES GENERAUX.

PILOTAGE DES EXPERIENCES. CHRONOGRAMMES.

La trappe a été polarisée de manière à garder la même distribution de potentiel même si le couplage de la r.f. sur la trappe, respectivement par amplificateur dans les expériences de dynamique (Chap. F.I.1) et par transformateur dans les expériences de photodétachement (Chap. F.I.2), diffère.

Le tableau F.I.1-1 présente trois possibilités de polarisation de la trappe et les distributions de potentiel qui en résultent. Nous avons choisi, aussi bien pour les expériences de dynamique que pour les expériences de photodétachement, la version II. Cette configuration, avec les chapeaux à la masse, permet l'application éventuelle (Fig. F.I.2-2) d'une impulsion d'extraction sur le chapeau supérieur.

	VERSION I	VERSION II	VERSION III
Potentiel chapeaux	$-\frac{V}{2} = -\frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{2}$	0	$-U_0$
Potentiel bague	$\frac{V}{2} = \frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{2}$	$V = U_0 + V_0 \cos \Omega t$	$V_0 \cos \Omega t$
Distrib. de potentiel $\Phi(r,z)$	$\frac{V}{2r_0^2} (r^2 - 2z^2)$	$\frac{V}{2r_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{V}{2}$	$\frac{U_0 + V_0 \cos \Omega t}{2r_0^2} (r^2 - 2z^2) + \frac{V_0 \cos \Omega t - U_0}{2}$
a_z	$-16eU_0 / m r_0^2 \Omega^2$	$-16eU_0 / m r_0^2 \Omega^2$	$-16eU_0 / m r_0^2 \Omega^2$
q_z	$8eV_0 / m r_0^2 \Omega^2$	$8eV_0 / m r_0^2 \Omega^2$	$8eV_0 / m r_0^2 \Omega^2$

TABLEAU F.I.1-1

POLARISATION D'UNE TRAPPE r.f. ET DISTRIBUTION DU POTENTIEL

La r.f. a été couplée directement sur la trappe à l'aide d'un amplificateur NF 4005 (Bande passante 1 MHz; $V_{\max} = 180$ V; impédance de sortie 50 Ω).

Couramment, les électrodes auxiliaires ont été connectées entre les

chapeaux et la bague par l'intermédiaire des résistances de 100 k Ω . Ces résistances permettent le couplage de la r.f. direct ou par transformateur, également.

Le problème que peut poser la connexion des électrodes auxiliaires, à une tension intermédiaire entre les chapeaux et la bague, à travers des résistances, est leur comportement comme un circuit RC, c'est à dire l'introduction possible d'un déphasage de la r.f. Par des mesures effectuées pour les valeurs extrêmes de la résistance (entre 50 Ω et 1 M Ω), nous avons vérifié que l'effet sur le signal reste insignifiant. Pour un nuage d'ions d'Ar⁺, confiné à 435 kHz, nous n'avons pas pu déceler d'autre effet qu'un léger décalage (0,2 μ s) du temps de vol (11 μ s).

Les schémas généraux (Fig. F.I.1-1, F.I.1-4 et F.I.2-2) représentent trois des combinaisons possibles entre les méthodes de création d'ions et les méthodes de détection que nous avons utilisées.

F.I.1 MONTAGE ELECTRONIQUE ET PILOTAGE DES EXPERIENCES DE DYNAMIQUE DES IONS DANS LA TRAPPE

A l'exception des mesures de section efficace de photodétachement, pour lesquelles la synchronisation de l'ensemble laser et de l'ensemble de confinement est nécessaire (Chap. F.I.2), l'ensemble expérimental a été piloté, même pour les expériences avec des ions créés par impact laser, par un système de déclenchement séquentiel (Fig. F.I.1-1 et F.I.1-4).

Le système de déclenchement est réalisé avec des circuits bistables TTL montés en cascade. Le retard et la durée de chaque étape, obtenus à l'aide de circuits RC, sont ajustables.

Le système, très bon marché, possède une précision temporelle de l'ordre de 0,1%. Cette précision est suffisante pour l'ouverture et le maintien des portes nécessaires pour la plupart des opérations.

En revanche, pour la détection du nombre d'ions par blocage de la r.f. sur une phase donnée, l'instant du déclenchement de l'oscilloscope qui enregistre le signal devient critique. En effet, quand la fin de la période de confinement est donnée par un front TTL, on enregistre une imprécision d'arrêt de la r.f. de ± 1 oscillation. Cette imprécision est une fonction de la relation de phase entre le front TTL et la r.f., relation qui devient incontrôlable sur des longues périodes de confinement. Si l'oscilloscope est déclenché par le front TTL il est donc pratiquement impossible d'enregistrer une valeur moyenne du nombre d'ions dans la trappe.

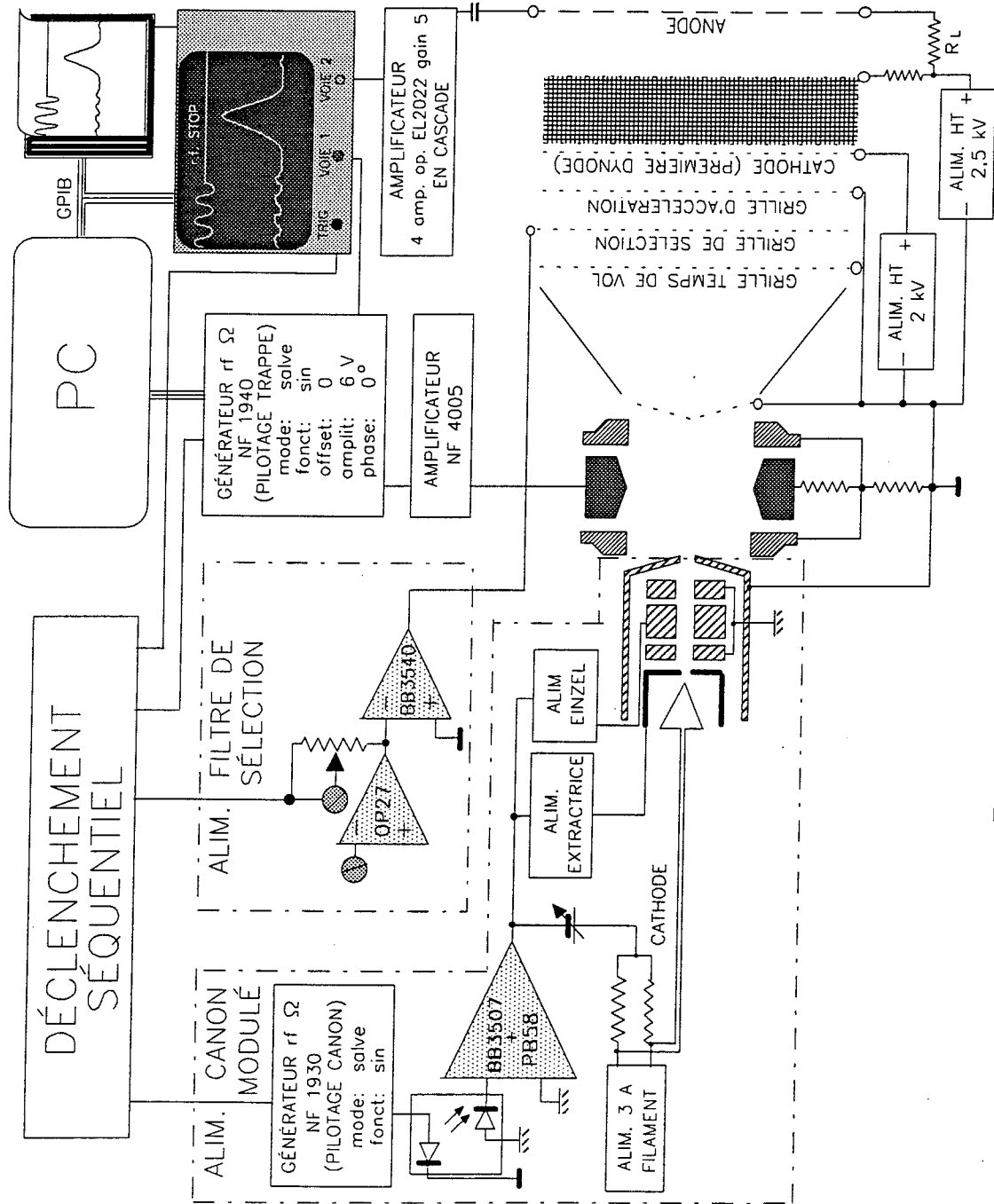


FIGURE F.I.I-1

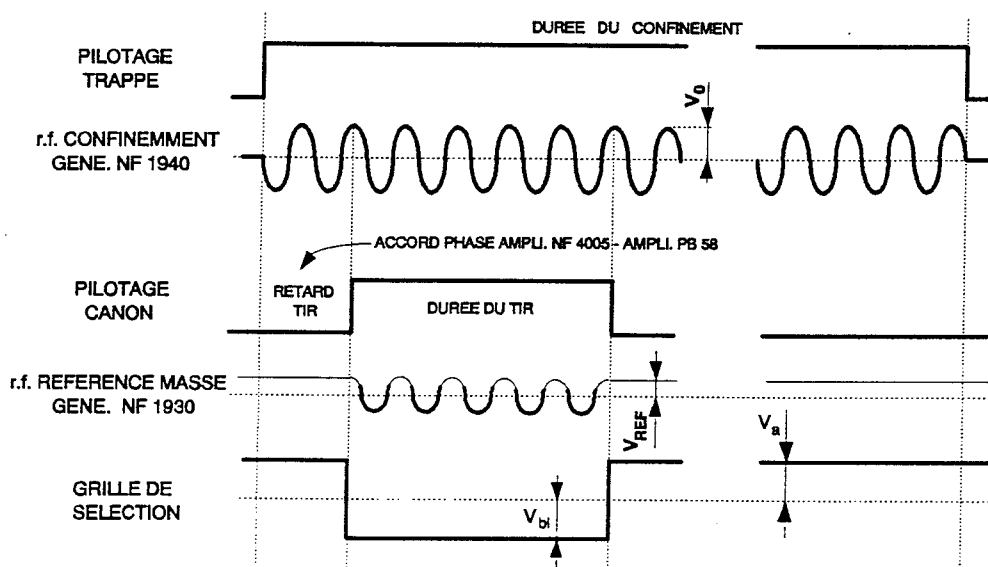
SCHEMA ELECTRONIQUE GENERAL. CREATION D'IONS AVEC CANON D'ELECTRONS A REFERENCE MODULEE. ANALYSE DU NUAGE D'IONS PAR SELECTION DE VITESSE

Ce problème a été résolu par l'exploitation du générateur r.f. en mode salve (burst). Par conséquent, la durée de la période de confinement a été déterminée par le nombre de périodes r.f. déclenchées dans une salve (maximum 64500). Les périodes de fonctionnement plus longues, nécessaires à l'étude de la durée de confinement des ions dans la trappe, ont été obtenues à l'aide d'un générateur d'impulsions dont la précision permet de garder le rapport de phase entre la r.f. et la fin de l'impulsion (Tektronix PG2011).

Le système de déclenchement est réinitialisé soit par rebouclage, soit par un signal TTL externe, fourni éventuellement par l'horloge du laser de création.

a. Polarisation et pilotage des canons à électrons.

Qu'il s'agisse d'une cathode à oxyde ou à filament chaud, le fonctionnement/blocage du **canon continu** (canon polarisé avec des tensions constantes dans le temps, Cf. B.III.1), est obtenu en polarisant la cathode et le wehnelt (extractrice) par une tension résultant du traitement d'un signal TTL. Ce signal est introduit dans un amplificateur inverseur et décalé par rapport à la masse (Fig. F.I.1-4) de façon que le canon reste bloqué en dehors de la durée du tir (Fig. F.I.1-3).



Le chronogramme ne respecte pas l'échelle de temps

FIGURE F.I.1-2

CHRONOGRAMME DES SIGNAUX DE PILOTAGE DES EXPERIENCES DE CREATION D'IONS A L'AIDE DU CANON D'ELECTRONS A REFERENCE MODULEE PAR LA r.f.

Le canon continu à cathode à oxyde a été polarisé de la même manière que le canon à filament chaud. Les différences à remarquer sont le chauffage indirect de la cathode et l'absence de l'ezel sur le premier. Le canon à cathode oxyde a été utilisé exclusivement pour la production d'ions Ar^+ . Nous n'avons pas observé de différence dans le comportement des ions Ar^+ confinés après avoir été produits par la cathode oxyde ou par la cathode à filament. L'inhibition du **canon modulé** (canon polarisé avec une tension qui varie d'une manière synchrone avec la r.f., Cf. B.III.1b) est réalisée (Fig. F.I.1-1) en arrêtant son générateur r.f. (NF 1930) sur le maximum de l'excursion positive, V_{REF} (phase 90°), point où les électrons restent bloqués à l'intérieur du canon. Les périodes de fonctionnement effectif du canon sont mises en évidence en figure F.I.1-2, par un trait plus épais (voir aussi Chap. B.III.1-b).

Il a donc été nécessaire d'utiliser un optocoupleur pour la séparation galvanique entre le générateur NF 1930 et l'amplificateur (BB 3507 + PB 58).

L'accord en phase entre les signaux de sortie de l'amplificateur de pilotage de la trappe, NF 4005, et l'amplificateur de référence à la masse du canon modulé, PB 58, est réalisé en ajustant le retard du déclenchement (RETARD TIR) de la salve tirée par le générateur NF 1930 (Fig. F.I.1-2).

Comme le canon à électrons se trouve dans l'axe du multiplicateur d'électrons, pour empêcher le passage des électrons vers le détecteur pendant la durée du tir (PILOTAGE CANON), la grille qui joue le rôle de sélecteur de vitesse est polarisée négativement (GRILLE DE SELECTION) à une valeur de blocage V_{bl} . (Par souci de clarté, ce circuit, qui ne se justifie que lors de la situation où le détecteur est polarisé afin de recevoir des ions négatifs, n'est pas représenté en figure F.I.1-4)

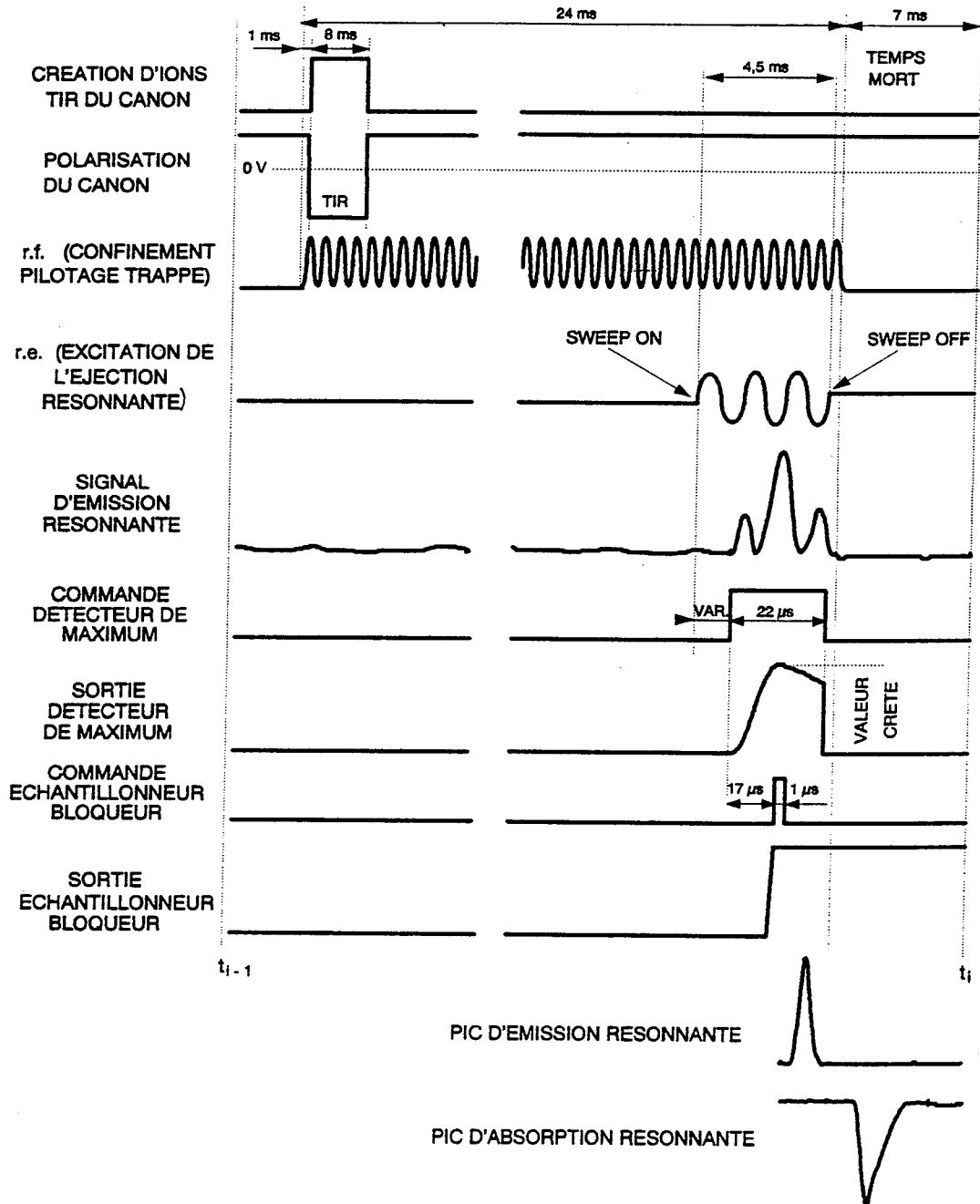
b. Excitation du mouvement des ions à la résonance et enregistrement des spectres d'éjection résonnante

L'excitation du mouvement des ions à la résonance (Cf. B.IV.1) est réalisée par le couplage du générateur NF 1930, qui fournit la radiofréquence d'excitation (r.e.) sur les électrodes auxiliaires (Fig. F.I.1-4).

La réjection de la r.f. de pilotage, qui peut produire une modulation des pics d'émission, a été faite par un filtre passif en double T (60 dB à 406,7 kHz). Les spectres en "absorption" ont été enregistrés sans filtre de réjection. Comme ce type de mesure est fait par l'arrêt de la r.f., le filtre de réjection est inutile. De plus, si le temps de montée du signal d'éjection des ions est proche du temps de montée de la sinusoïde de pilotage, ce qui est

notre cas, le signal utile sera fortement atténué.

La radiofréquence d'excitation a été balayée par une fonction continue (SWEEP) avec une pause à chaque cycle (point) de mesure.



Le chronogramme ne respecte pas l'échelle de temps

FIGURE F.I.1-3

CHRONOGRAMME DES SIGNAUX DE PILOTAGE ET ASPECT DES SIGNAUX AU COURS DE L'ENREGISTREMENT D'UN POINT D'UN SPECTRE D'EJECTION RESONANTE

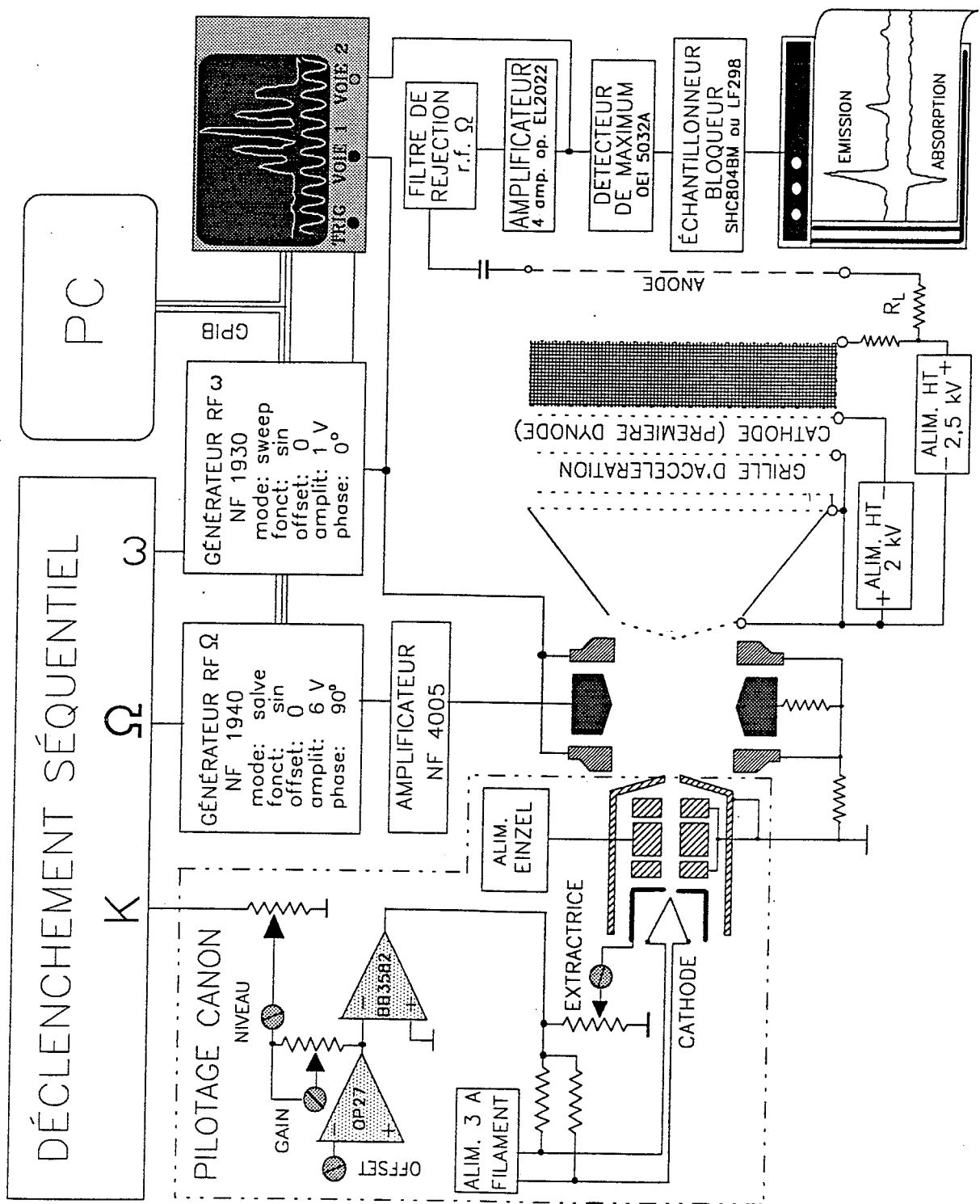
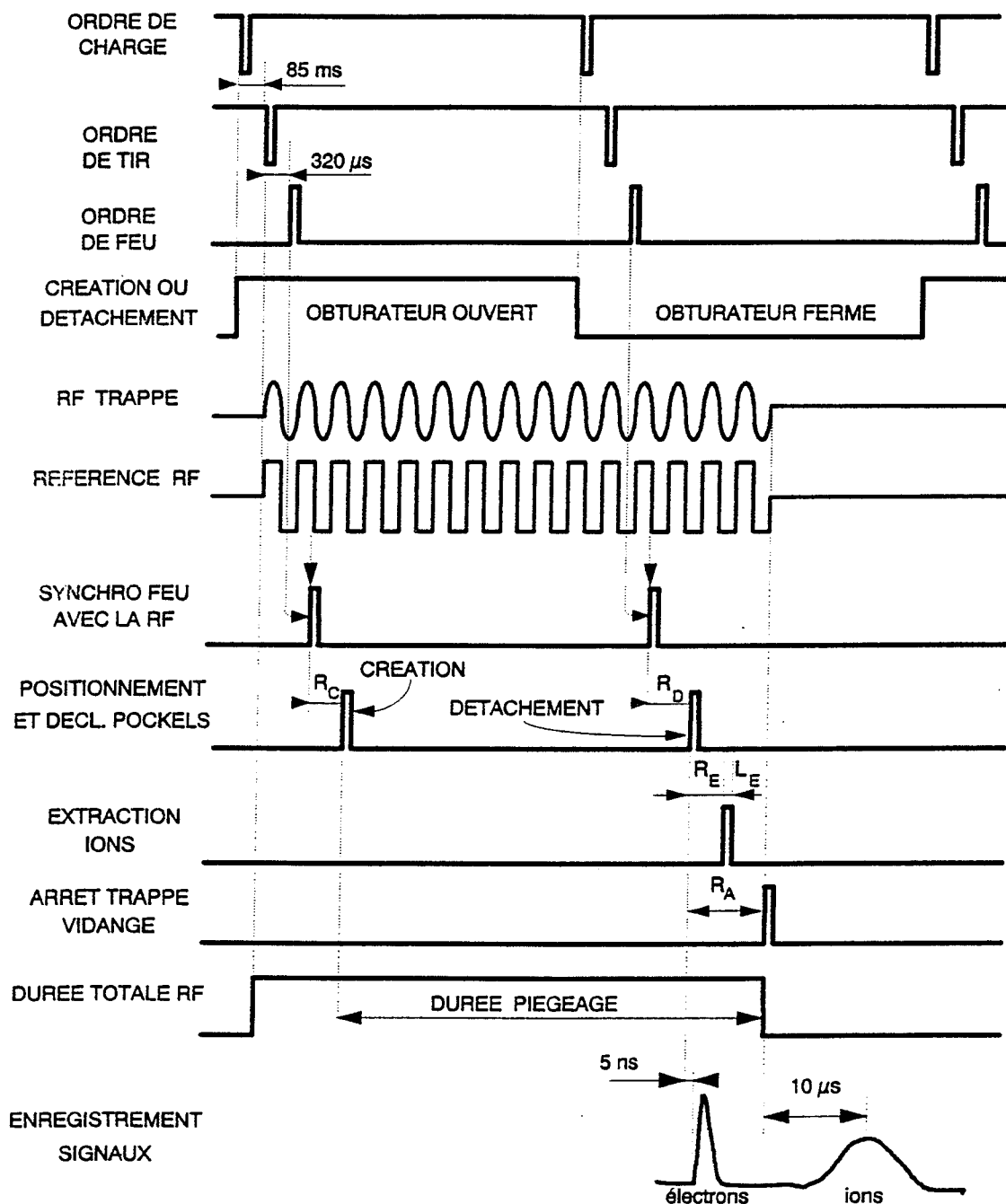


FIGURE F.I.1-4
 SCHEMA ELECTRONIQUE GENERAL. CREATION D'IONS PAR CANON A ELECTRONS
 DETECTION PAR EJECTION RESONNANTE

A chaque cycle (palier), un détecteur de pic cherche la valeur maximale du signal et la transfère à l'échantillonneur bloqueur. Evidemment, pour les mesures en *absorption*, la porte de commande du détecteur de pic sera ouverte après l'arrêt de la r.f. Les spectres de résonance seront constitués par l'ensemble de toutes ces valeurs. Le nombre de valeurs, typiquement entre 3000 et 4000, dépend du rapport entre la durée totale du balayage, sans interruptions, et la durée (p. ex. 4,5 ms) pendant laquelle la radiofréquence d'excitation (r.e.) est appliquée sur la trappe à l'intérieur d'un cycle.

F.I.2 MONTAGE ELECTRONIQUE ET PILOTAGE DES EXPERIENCES DE PHOTODETACHEMENT

Le système de déclenchement synchronisé, dont le fonctionnement sera décrit à l'aide du chronogramme F.I.2-1 et du schéma F.I.2-2, a pour rôle principal le pilotage du laser de photodétachement et de l'obturateur qui empêche le faisceau de création de pénétrer dans la trappe au moment du photodétachement.



Le chronogramme ne respecte pas l'échelle de temps

FIGURE F.I.2-1

CHRONOGRAMME DES SIGNAUX DE PILOTAGE AU COURS DES MESURES DE SECTION EFFICACE DE PHOTODETACHEMENT. ASPECT DES SIGNAUX D'IONS ET D'ELECTRONS

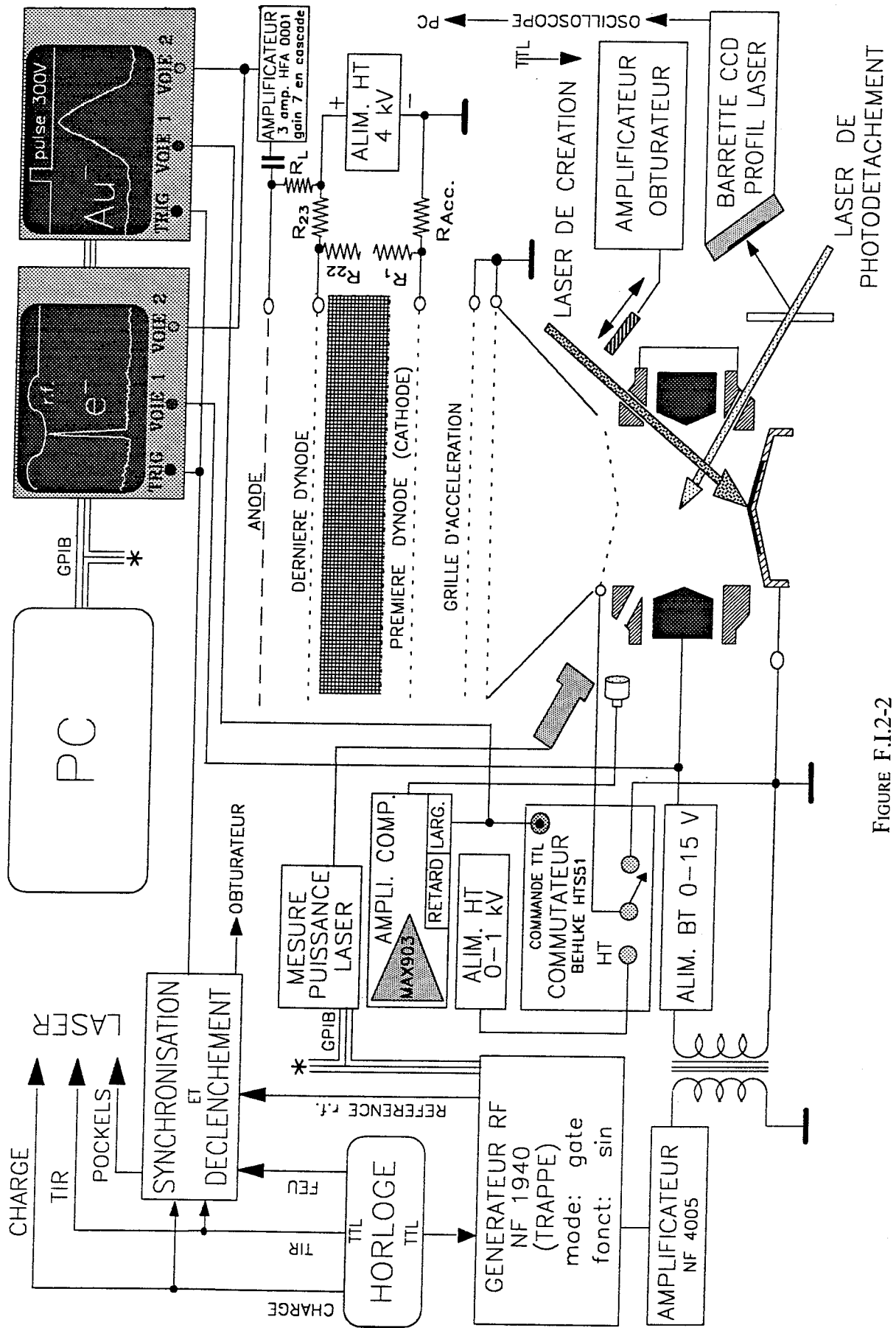


FIGURE F.I.2-2

SCHEMA SYNOPTIQUE DES EXPERIENCES DE PHOTODETACHEMENT

L'horloge centrale fournit les trois signaux nécessaires pour la mise en marche du laser: L'ORDRE DE CHARGE, L'ORDRE DE TIR (c'est à dire la commande de l'excitation des lampes flash) et L'ORDRE DE FEU (c'est à dire la commande d'ouverture de la cellule de Pockels), à une cadence de 10 Hz. Pour la synchronisation de l'impulsion lumineuse avec la r.f., L'ORDRE DE FEU est mis en attente jusqu'à l'arrivée d'un front de référence r.f. (SYNCHRO FEU AVEC LA RF sur le chronogramme).

Si nécessaire, le signal, une fois synchronisé, peut être encore retardé d'une durée variable R_C (retard à la création) ou R_D (retard au détachement). Cette opération a pour rôle de positionner L'ORDRE DE FEU à un moment convenable de la phase r.f. Pour des raisons de détection il est en effet nécessaire qu'au moment du détachement les électrons soient soumis à un champ qui les dirige vers le multiplicateur d'électrons.

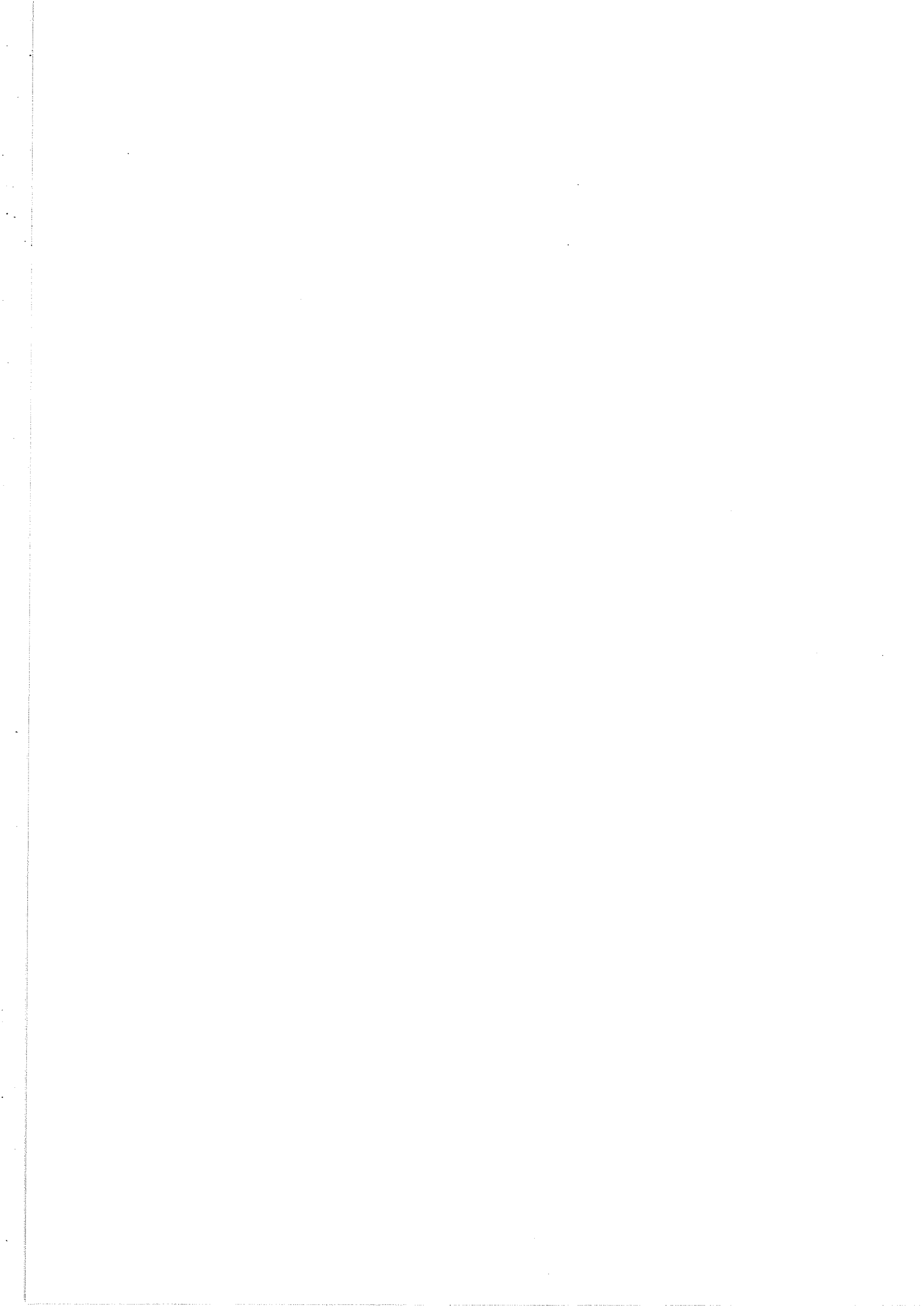
Il est évident que L'ORDRE DE FEU doit ouvrir la cellule de Pockels pendant la phase du régime stationnaire de l'excitation du barreau Nd:YAG. De toute manière, L'ORDRE DE FEU sera retardé d'au maximum 1,5 périodes r.f. A la fréquence de confinement de 325 kHz ce retard est inférieur à la largeur du plateau de la charge du barreau.

Le signal de commande de l'amplificateur de l'obturateur est généré par un circuit bascule, qui change d'état à chaque passage de L'ORDRE DE CHARGE. Pour des périodes de confinement plus longues (multiples de 100 ms) il est nécessaire que le signal de changement d'état de la bascule soit fourni par un circuit qui compte le nombre de cycles désirés.

Le générateur de radiofréquence est déclenché par L'ORDRE DE TIR, quelques 320 μ s avant L'ORDRE DE FEU correspondant à la création, et arrêté (R_A) quelques oscillations après l'impulsion de détachement.

F.I.3 POLARISATION DU DETECTEUR

Le multiplicateur d'électrons Hamamatsu, modèle R 2363, possède 23 dynodes avec une structure de type grille d'un diamètre utile de 56 mm. La détection des ions positifs ou négatifs est possible en accélérant fortement les ions sur la première dynode qui joue le rôle de cathode. Dans ce but, entre la grille d'accélération, qui se trouve à la masse, et la première dynode on connecte soit une source H.T. pour les ions positifs (Fig. F.I.1-1 et F.I.1-4), soit une résistance de quelques $M\Omega$ pour les ions négatifs et les électrons (Fig. F.I.2-2). La valeur totale de la haute tension a toujours été inférieure à 4,5 kV.



G. BIBLIOGRAPHIE

- Adams R.O. (1983) - J. Vac. Sci. Technol. **A1**:12
- Alfred R.L.; Londry F.A. et March R.E. (1993) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **125**:171
- Alheit R.; Hennig C.; Morgenstern R.; Kleineidam S.; Vedel S. et Werth G. (1995) Proc. 5th EPS Conference on Atomic and Molecular Physics - Edinburgh, U.K. - 3-5 April 1995 pp. 399
- Amusia M.Ya.; Gribakin G.F.; Ivanov V.K. et Chernysheva L.V. (1990) - J. Phys. **B23**:385
- Andersen T. (1991) - Physica Scripta **34**:23
- André J. (1976) - J. Physique **37**:719
- André J. et Vedel F. (1977) - J. Physique **38**:1381
- André J.; Vedel F. et Vedel M. - (1979) - J. Physique **40**:2633
- Bae Y.K. et Peterson J. R. (1985) - Phys. Rev. **A32**:1917
- Balling P.; Brink C.; Andersen T et Haugen H.K (1993) - J. Phys. **B25**:L565
- Balling P.; Kristensen P.; Stapelfeldt H; Andersen T et Haugen H.K (1993) - J. Phys. **B26**:3531
- Baril M. et Septier A. (1974) - Rev. Phys. Appl. **9**:525
- Bates D.R. (1991) - Adv. At. Mol. Opt. Phys. **27**:1
- Beaty E.C. (1986) - Phys. Rev. **A33**:3645
- Beaty E.C. (1987) - J. Appl. Phys. **61**:2118
- Benilan M.-N. et Audoin C. (1973) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **11**:421
- Benvenuti C. (1988) - Phys. Scripta **T22**:48
- Berberich D.W.; Hail M.E.; Johnson J.V. et Yost R.A. (1989) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **94**:115
- Bialas J.; Blatt R.; Neuhauser W. et Toschek P.E. (1986) - Optics Comm. **59**:27
- Blatt R.; Schmeling U. et Werth G. (1979) - Appl. Phys. **20**:295
- Blatt R.; Gill P.; Thompson R.C. (1992) - J. Modern Opt. **39**:193
- Blondel C.; Cacciani P.; Delsart C. et Trainham R. (1989) - Phys. Rev. **A40**:3698
- Blondel C. (1995) - Physica Scripta **T58**:31
- Blumberg W.A.M.; Jopson R.M. et Larson D.J. (1978) - Phys. Rev. Lett. **40**:1320
- Blumberg W.A.M. (1979) - Ph. D. Thesis - Harvard Univ., Cambridge, Mass.
- Blümel R.; Chen J.M.; Peik E.; Quint W.; Schleich W.; Shen Y.R. et Walther H. (1988) - Nature **334**:309
- Boesl U.; Weinkauff R.; Weickhardt C. et Schlag E.W. (1994) - Int. J. Mass

Spectrom.Ion Proc. **131:87**

- Bouloufa N. (1993) - Thèse - Univ. Paris-Sud Orsay
- Böhm C. et Perrin (1993) - Rev. Sci. Instrum. **64:31**
- Bollen G.; Moore R.B.; Savard G. et Stolzenberg H. (1990) - J. Appl. Phys. **68:4355**
- Bonner R.F. (1977) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **23:249**
- Brincourt G.; Vedel M.; Zerega Y.; André J. et Vedel F. (1982) - Revue Phys. Appl. **17:813**
- Brincourt G; S. Rajab Pacha; R. Catella; Y. Zerega et J. André (1989) - Chem. Phys. Lett. **156:573**
- Brincourt G; R. Catella; Y. Zerega et J. André (1990) - Chem. Phys. Lett **174:626.**
- Cabaret L. (1986) - Thèse - Université Paris-Sud Orsay
- Champeau R.-J.; Crubellier A.; Gaardsted J.O.; Marescaux D. et Pavolini D. (1992) - J. Phys. **B27:905**
- Church D.A. (1988) - Physica Scripta **T22:164**
- Church D.A. et Dehmelt H.G. (1969) - J. Appl. Phys. **40:3421**
- Christophorou L.G.; McCorkle D.L. et Christodulides A.A. (1984)- Electron-Molecule Interactions and Their Applications - Academic Press Inc.
- Chu Z.; Singh U.N. et Wilkerson T.D. (1991) - Appl. Opt. **30:4350**
- Cody R.B.; Burnier R.C.; Reents W.D.; Carlin T.J., McCrery D.A.; Lengel R.K. et Freiser B.S. (1980) - Int J. Mass Spectrom. Ion Proc. **33:37**
- Coutandin J. et Werth G. (1982) - Appl. Phys. **B29:89**
- Crubellier A. (1990) - J. Phys. **B23:3585**
- Cutler L.S.; Flory C.A.; Giffard R.P. et McGuire M.D. (1986) - Appl. Phys. **B39:251**
- Dahl D.A. et Delmore J.E. (1988) - Idaho National Eng. Lab. - EG&E
- Dawson P.H. et Lambert C. (1974) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **14:339**
- Dawson P.H. et Whetten N.R. (1968a) - J. Vac. Sci. Technol. **5:1**
- Dawson P.H. et Whetten N.R. (1968b) - J. Vac. Sci. Technol. **5:11**
- Dehmelt H.G. (1967) - Adv. At. Mol. Phys. Vol. **3:53**
- Dehmelt H.G. (1969) - Adv. At. Mol. Phys. Vol. **5:112**
- Dehmelt H.G. et Walls F.L. (1968) - Phys. Rev. Lett. **21:127**
- Dellwo J.; Liu Y.; Tang C.Y.; Pegg D.J. et Alton G.D. (1992) - Phys. Rev. **A46:3924**
- DeNeef C.P. et Theiss A.J. (1979) - Rev. Sci. Instrum. **50:378**
- Dietrich F. et Walther H. (1987) - Phys. Rev. Lett. **58:203**
- Diedrich F.; Peik E.; Chen; J.M.; Quint W. et Walther H. (1987) - Phys. Rev.

Lett. **59**:2931

- Driscoll D.C.; Bishop J.A.; Sturm B.J. et Dowben P.A. (1986) - J. Vac. Sci. Technol. **A4**:823
- Duchêne J.L.; Audoin C. et Schermann J.P. (1977) - Metrologia **13**:157
- Duckworth D.C.; Barshick C.M.; Smith D.H. et McLuckey S.A. (1994) - Anal. Chem. **66**:92
- Eckenrode B.A.; Glish G.L. et McLuckey S.A. (1990) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **99**:151
- Egorov S.E.; Letokhov V.S. et Shibanov A.N. (1984) - Chem. Phys. **85**:349
- Eiden G.C.; Garrett A.W.; Cisper M.E.; Nogar N.S. et Hemberger P.H. (1994) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **136**:119
- Esaulov V.A. (1986) - Ann. Phys. Fr. **11**:493
- Ervin K.M. et Armentrout P.B. (1985) - J. Chem. Phys. **83**:166
- Farley J.W. (1989) - Phys. Rev. **A40**:6286
- Feigl P.; Schueler B et Hillenkamp F. (1983) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **47**:15
- Foltz G.W.; Latimer C.J.; Hildebrand G.F.; Kellerk F.G.; Smith K.A.; West W.P.; Dunning F.B. et Stebbings R.F. (1977) - J. Chem. Phys. **67**:1352
- Franzen J. (1993) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **125**:165
- Frey P.; Breyer F. et Hotop H. (1978) - J. Phys. **B11**:L589
- Froese-Fischer C. et Brage T. (1992) - Can. J. Phys. **70**:1283
- Fulford J.E.; Hoa D.-N.; Hughes R.J.; March R.E.; Bonner R.F. et Wong G.J. (1980) - J. Vac. Sci. Technol. **17**:829
- Fürstenau N. et Hillenkamp F. (1981) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **37**:135
- Gaboriaud M.N.; Desaintfuscien M. et Major F.G. (1981) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **41**:109
- Gailitis M. (1980) - J. Phys. **B13**:L479
- Glish G.L.; Goeringer D.E.; Asano K.G. et McLuckey S.A. (1989) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **94**:15
- Goeringer D.E.; W.B. Whitten et J.M. Ramsey (1991) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **106**:175
- Gribakin G.F.; Gribakina A.A.; Gul'tsev B.V. et Ivanov V.K. - J. Phys. **B25**:1757
- Hasted J.B. (1972) - Physics of Atomic Collisions - Butterworth - London
- Hawkes P.W. et Kasper E. (1989) - Principles of Electron Optics - Academic Press
- Heinen H.J. (1981) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **38**:309
- Herzberg G. (1991) - Molecular Spectra and Molecular Structure - Krieger Fla.

- Hotop H; et Lineberger W.C. (1985) *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**:731
- Hung T.Y. et Su C.S. (1992) - *Rev. Sci. Instrum.* **63**:5299
- Iffländer R. et Werth G. (1977) - *Metrologia* **13**:167
- Jiebing W. et Zhu X. (1993) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **124**:89
- Jones R. (1978) - *Rev. Sci. Instrum.* **49**:21
- Julian Jr. R.K.; Reiser H.-P. et Cooks R.G. (1993) - *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **123**:85
- Kälber W.; Meisel G.; Rink J. et Thompson R.C. (1992) - *J. Mod. Opt.* **39**:335
- Kho T.H. (1985) - *Phys. Rev*; **A32**:666
- Kishi H. et Kawano H. (1988) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **85**:301
- Klots C.E. (1977) - *J. Chem. Phys.* **66**:5240
- Knight R.D. (1981) - *Appl. Phys. Lett.* **38**:221
- Knight R.D. (1983) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **51**:127
- Knight R.D. et Prior M.H. (1979) - *J. Appl. Phys.* **50**:3044
- Küdyan H.M. (1978) - *Rev. Sci. Instrum.* **49**:8
- Kwong V.H.S.; Gibbons T.T.; Fang Z.; Jiang J.; Knocke H.; Jiang Y.; Ruger B.; Huang S.; Braganza E.; Clark W. et Gardner L.D. (1989) - *Phys. Rev.* **39**:4451
- Kwong V.H.S. (1990) - *Rev. Sci. Instrum.* **61**:1931
- Kwong V.H.S.; Fang Z.; Jiang Y.; Gibbons T.T. et Gardner L.D. (1992) - *Phys. Rev.* **46**:201
- Larson D.J. et Stoneman (1985) - *Phys. Rev.* **A31**:2210
- Larson D.J.; Edge C.J.; Elmquist R.E.; Mansour N.B. et Trainham R. (1988) - *Physica Scripta* **T22**:183
- Lawson G.; Bonner R.F. et Todd J.F.J. (1973) - *J. Phys.* **E6**:357
- Ledingham K.W.D. (1994) - 26^{ème} Conférence EGAS Bellaterra (Barcelona) *Europhysics Conference Abstracts* 18D
- Leiter K.; Stephan K; Märk E. et Märk T.D. (1984) - *Plasma Chem. Plasma Proc.* **4**:235
- Letokhov V.S. (1987) - *Laser Photoionisation Spectroscopy* - Academic Press
- Louris J.N.; Cooks G.R.; Syka J.E.P.; Kelley P.E.; Stafford G.C.Jr. et Todd J.F.J. (1987a) - *Anal. Chem.* **59**:1677
- Louris J.N.; Brodebelt J.S et Cooks R.G. (1987b) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **75**:345
- Louris J.N.; Amy J.W.; Ridley T.Y. et Cooks R.G. (1989) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **88**:97
- Lunney M.D.N.; Buchinger F. et Moore R.B. (1992) - *J. Modern Opt.* **39**:349
- Madej A.A. et Sankey J.D. (1990) - *Opt. Lett.* **15**:634

- Major F.G. et Dehmelt H.G. (1968) - Phys. Rev. **170**:91
- March R.E. et Hughes R.J. (1989) - Quadrupole storage mass spectrometry -
Chemical Analysis Vol.102 - Wiley-Interscience
- March R.E. (1992) - Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. **118/119**:71
- Marescaux D. (1994) - Rev. Sci. Instrum. **65**:2412
- Marinescu D. (1991) - Rev. Sci. Instrum. **61**:1749
- Märk T.D. et Dunn G.H. (1985) - Electron Impact Ionisation - Springer-Wien
- Massey H. (1979) - Negative Ions - Cambridge University Press
- Mathewson A.G. (1987) - X-th Italian National Congress on Vacuum Sci.
Technol., Stresa, 12-17 oct.
- Mather R.E.; Lawson G.; Todd J.F.J. et Bakker J.M.B. (1978) - Int. J. Mass
Spectrom. Ion Phys. **28**:347
- Mather R.E. et Todd J.F.J. (1980) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **33**:159
- McGuire M.D.; Petsch R. Werth G. (1978) - Phys. Rev. **A17**:1999
- Meis C. Desaintfuscien M. et Jardino M. (1988) - Appl. Phys. **45**:59
- Meis C.; Jardino M. Gely B. et Desaintfuscien M. (1989) - Appl. Phys. **48**:67
- Michael S.M.; Chien M. et D.M. Lubman (1992) - Rev. Sci. Instrum. **63**:4277
- Migorodskaya O.A.; Schevchenko A.A.; Chernushevich I.V.; Dodonov A.F. et
Miroshnikov A.I. (1994) - Anal. Chem. **66**:99
- McLuckey S.A.; Glish G.L.; Asano K.G. et Bartmess J.E. (1991) - Int. J. Mass
Spectrom. Ion Proc. **109**:171
- Moccia R. et Spizzo P. (1990) - J. Phys. **B23**:3557
- Moore R.B. et Gulick S. (1987) - Physica Scripta **T22**:28
- Moore R.B. et Rouleau G. (1992) - J. Modern Opt. **39**:361
- Moores D.L. et Norcross D. (1974) - Phys. Rev. **A10**:1646
- Mosburg E.R. Jr.; Vedel M.; Zerega Y.; Vedel F. et André J. (1987) - Int. J.
Mass Spectrom. Ion Proc. **77**:1
- Münch A.; Berkler M.; Gerz Ch.; Wilsdorf D. et Werth G. (1987) - Phys. Rev.
A35:4147
- Nagata T.; Kondow T.; Yamamoto Y.; Hamakawa S. et Azami K. (1993) - Int. J.
Mass Spectrom. Ion Proc. **123**:217
- Nand Kishore M. et Ghosh P.K. (1979) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **29**:345
- Neiswender D.D. et Kohout F.C. (1972) - Rev. Sci. Instrum. **43**:1475
- Neuhauser W.; Hohenstatt M.; Toschek P. et Dehmelt H. (1978) - Phys. Rev.
Lett. **41**:233
- Neuhauser W.; Hohenstatt M.; Toschek P. et Dehmelt H. (1980) - Phys. Rev.
A22:1137
- Neumark D.M.; Lykke K.R.; Andersen T. et Lineberger W.C. (1985) - Phys. Rev.

A32:1890

- Nourse B.D. et Kenttämaa H.I. (1990) - *J. Phys. Chem.* **94**:5809
- Novak F.P.; Balasanmugam K.; Viswanadham K.; Parker D.D.; Wilk Z.A.; Mattern D. et Hercules - (1983) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **53**:135
- O C.-S. et Schuessler H.A. (1981a) - *Int J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **40**:53
- O C.-S. et Schuessler H.A. (1981b) - *Int J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **40**:67
- O C.-S. et Schuessler H.A. (1981c) - *Int J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **40**:77
- O C.-S. et Schuessler H.A. (1982a) - *J. Appl. Phys.* **52**:1157
- O C.-S. et Schuessler H.A. (1982b) - *J. Appl. Phys.* **52**:2601
- Ottusch J.J. et Rockwell D.A. (1988) - *IEEE J. Quantum. Electron.* **QE-24**:2076
- Patterson T.A.; Hotop H.; Kasdan A.; Norcross D.W. et Lineberger W.C. (1974) - *Phys. Rev. Lett.* **32**:189
- Plumelle F.; Desaintfuscien M.; Duchêne J.L. et Audoin C. (1980) - *Optics. Comm.* **34**:71
- Plumelle F.; Desaintfuscien M.; Jardino M. et P. Petit (1986) - *Appl. Phys.* **B41**:183
- Ramsbottom C.A.; Bell K.L. et Berrington K.A. (1993) - *J. Phys.* **B25**:4399
- Rau A.R.P. (1984) - *Comments At. Mol. Phys.* **14**:285
- Reiser H.-P.; Kaiser R.E.; Savickas P.J. et Cooks G.R. (1991) - *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **106**:237
- Ruster W.; Bonn J.; Peuser P. et Trautmann N. (1983) - *Appl. Phys.* **B30**:83
- Sadat Kiai S.M.; André J.; Zerega Y.; Brincourt G. et Catella R. (1991) - *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc.* **107**:191
- Sakai Y. et Katsumata (1985) - *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**:337
- Sauter Th.; Gilhaus H.; Neuhauser W.; Blatt R. et Toschek P.E. (1988a) - *Europhys. Lett.* **7**:317
- Sauter Th.; Gilhaus H.; Siemers I.; Blatt R.; Neuhauser W.; et Toschek P.E. (1988b) - *Z. Phys.* **D10**:153
- Schaaf H. Schmeling U. et Werth G. (1981) - *Appl. Phys.* **25**:249
- Scheibner K.F. et Hazi A.V. (1988) - *Phys. Rev.* **A38**:539
- Schermann J.P. et Major F.G. (1978) - *Appl. Phys.* **16**:225
- Schessler H.A. (1971) - *Appl. Phys. Lett.* **18**:117
- Schuessler H.A.; Fortson E.N. et Dehmelt H.G. (1969) - *Phys. Rev.* **187**:5
- Schwebel C.; Möller P. A. et Pham Tu Manh (1975) - *Rev. Phys. Appl.* **10**:227
- Siemers I.; Blatt R.; Sauter Th. et Neuhauser W. - (1988) *Phys. Rev.* **A38**:5121
- Simeonsson J.B.; Lemire G.W. et Sausa (1994) - *Anal. Chem.* **66**:2272
- Slater J.; Read F.H.; Novick S.E. et Lineberger W.C. (1978) - *Phys. Rev.* **A17**:201

- Smirnov B.M. (1982) - Negative Ions - McGraw-Hill Inc.
- Spiegel D.R.; Calaway W.F.; Curlee G.A.; Davis A.M.; Lewis R.S.; Pellin M.J.; Gruen D.M. et Clayton (1994) - Anal. Chem. **66**:264
- Stafford Jr. G.C.; Kelley P.E.; Syka J.E.P.; Reynolds W.E. et Todd J.F.J. - (1984) - Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. **60**:85
- Stephanakis S. et Bennett W.H. (1968) - Rev. Sci. Instrum. **39**:1714
- Stockdale J.A.; Davis F.J.; Compton R.N. et Klots C.E. (1973) - J. Chem. Phys. **60**:4279
- Syage J.A. (1990) - Anal. Chem. **62**:505A
- Todd J.F.J.; Waldren R.M. et Mather R.E. (1980a) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **34**:325
- Todd J.F.J.; Freer D.A. et Waldren R.M. (1980b) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **36**:371
- Todd J.F.J.; et Waldren R.M. (1979) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **29**:301
- Trainham R.; Fletcher G.D.; Mansour N.B. et Larson D.J. (1987) - Phys. Rev. Lett. **59**:2291
- Van Breemen R.B.; Snow M. et Cotter R.J. (1983) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **49**:35
- Vedel M.; André J.; Chaillat-Negrel S. et Vedel F. (1981) - J. Physique **42**:541
- Vedel F.; André J.; Vedel M. et Brincourt G. (1981) - Phys. Rev. **A27**:2321
- Vedel F. et André J. (1985) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **65**:1
- Vedel F. et Vedel M. (1989) - Adv. Mass Spectrom. **11A**:244
- Vedel F. et Vedel M. (1990) - Phys. Rev. **A41**:2348
- Vedel F.; Vedel M. et March R.E. (1990) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **99**:125
- Vedel F. (1991) - Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proc. **106**:33
- Vedel F.; Vedel M. et March R.E. (1991) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **108**:R11
- Vedel F. et Vedel M. (1992) - J. Modern. Opt. **39**:431
- Vedel M.; Knoop M.; Lunney D.; Rebatel I. et Vedel F. (1995) - Phys. Rev. **A51**:2294
- Waldren R.M. et Todd J.F.J. (1979a) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **29**:315
- Waldren R.M. et Todd J.F.J. (1979b) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **29**:337
- Walls F.L. et Dunn G.H. (1974) - Physics Today **27**:30
- Wang Y. et Franzen J. (1992) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **112**:167
- Wang Y. et Franzen J. (1994) - Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **132**:155
- Watanabe N.; Shiromaru H.; Kurihara N.; Achiba Y.; Kobayashi N.; Kaneko Y. et Yoda J. (1992) - Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. **B69**:385

- Wendt K.D.A. (1994) - 26^{ème} Conférence EGAS Bellaterra (Barcelona)
Europhysics Conference Abstracts 18D
- Weston G. . (1985) - Ultrahigh Vacuum Practice - Butterworth
- Williams J.D.; Cox K.A.; Cooks R.G.; McLuckey S.A.; Hart K.J. et
Goeringer D.E. (1994) - Anal.Chem. **66**:725
- Wineland D.J.; Bergquist J.C.; Itano W.M.; Bollinger J.J. et Manney
C.H.(1987) - Phys. Rev. Lett. **59**:2935
- Wineland D.J. et Dehmelt H.G. (1975) - J. Appl. Phys. **46**:919
- Wineland D.; Ekstrom P. et Dehmelt H. (1973) - Phys. Rev. Lett. **31**:1279
- Wineland D.J. et Itano W.M. (1981) - Phys. Lett. **A82**:75
- Yu J. (1989) - Thèse - Université Paris-Sud Orsay
- Zhu X. et Qi D. (1992) - J. Modern Opt. **39**:291
- Zollars B.G.; Smith K.A. Dunning F.B. (1984) - J. Chem. Phys. **81**:3158

Une trappe radiofréquence (trappe de Paul) a été construite et utilisée dans la création, le confinement et l'étude du photodétachement des ions négatifs d'or. La géométrie de ses électrodes, traditionnellement hyperboloïdale, est conique. Une paire d'électrodes auxiliaires assurent une répartition plus équilibrée du potentiel au centre de la trappe. Des ions positifs et négatifs d'or sont créés à l'intérieur de la trappe par impact laser sur une cible solide. Quand ces deux espèces de charge opposée coexistent dans la trappe, leur cohabitation a pour effet une stabilisation temporelle de la durée de confinement des ions négatifs, en réduisant la charge d'espace. Les distributions de position et de vitesse axiale des ions quittant la trappe en champ quadrupolaire nul, suivant le blocage de la radiofréquence de confinement, ont été analysées par des mesures de temps de vol ou à l'aide de champs répulsifs. Les sections efficaces absolues de photodétachement de l'ion négatif d'or ont été mesurées sur une plage de longueurs d'onde allant du seuil de photodétachement jusqu'au-delà du premier niveau excité de l'atome neutre (18800 à 32400 cm^{-1}). Jusque vers 2500 cm^{-1} au-dessus du seuil, la variation de la section efficace avec l'énergie du photon incident est en bon accord avec la loi qui gouverne son évolution au seuil (loi de Wigner). La variation monotone de la section efficace avec l'énergie du photon incident est interrompue par un minimum local très marqué au voisinage de 23500 cm^{-1} . Cette "résonance" est probablement due à la présence d'un niveau excité, autodétachant, $5d^9 6s^2 6p \ ^3P_1$.

MOTS-CLE:

PIEGE A IONS
TRAPPE RADIOFREQUENCE
IONS NEGATIFS
PHOTODETACHEMENT
Au

KEY WORDS:

ION TRAP
RADIOFREQUENCY TRAP
NEGATIVE IONS
PHOTODETACHMENT
GOLD

