



HAL
open science

Déflexion électrique d'un jet moléculaire : progrès expérimentaux et théoriques

Mohamad Abd El Rahim

► **To cite this version:**

Mohamad Abd El Rahim. Déflexion électrique d'un jet moléculaire : progrès expérimentaux et théoriques. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00011199v2

HAL Id: tel-00011199

<https://theses.hal.science/tel-00011199v2>

Submitted on 14 Dec 2005

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

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

THESE
présentée
devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
spécialité physique
(arrêté du 25 avril 2002)
présentée et soutenue publiquement le
04 novembre 2005

par

M. ABD EL RAHIM Mohamad

TITRE :

***Déflexion électrique d'un jet moléculaire : progrès
expérimentaux et théoriques***

Directeur de thèse :
Michel Broyer

JURY :

Dr. M. Antoine Rodolphe
Dr. M. Bordas Christian, président du jury
Pr. M. Broyer Michel, directeur de thèse
Dr. M. Chandezon Frédéric
Dr. Mme Fayeton Jacqueline, rapporteur
Pr. M. Labastie Pierre, rapporteur

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I.....	7
GENERALITES SUR LE DIPOLE ELECTRIQUE.....	7
I. INTRODUCTION.....	8
II. DIPOLE ELECTRIQUE : DEFINITION ET PROPRIETES.....	8
A) NOTIONS SUR LE DIPOLE ELECTRIQUE.....	8
B) SUSCEPTIBILITE ELECTRIQUE.....	10
C) UNITES ET ORDRES DE GRANDEUR.....	11
III. METHODES EXPERIMENTALES DE MESURE DU DIPOLE ELECTRIQUE.....	12
A) MESURE DE CONSTANTES DIELECTRIQUES (MESURE EN CELLULE).....	12
1- <i>Mesure de capacité électrique</i>	12
2- <i>Mesure d'indice de réfraction optique</i>	13
B) METHODES DE JETS MOLECULAIRES.....	14
1- <i>1^{ère} expérience de déflexion d'un jet moléculaire : Expérience de Stern et Gerlach</i>	14
2- <i>Déflexion d'un jet moléculaire en présence d'un champ électrique inhomogène</i>	16
3- <i>Focalisation et orientations des molécules polaires avec un champ électrique multipolaire</i>	18
4- <i>Méthode « F-H gradient »</i>	20
5- <i>Méthode d'interférométrie atomique</i>	22
6- <i>Méthode d'effet Stark en spectroscopie optique</i>	24
C) RESUME ET CONCLUSION.....	27
BIBLIOGRAPHIE.....	28
CHAPITRE II.....	29
INTERACTION D'UNE MOLECULE POLAIRE AVEC UN CHAMP ELECTRIQUE.....	29
I. INTRODUCTION.....	30
II. REGIME LINEAIRE.....	31
A) RESOLUTION DANS LE CAS PARTICULIER D'UN ENSEMBLE DE DIPOLES EN EQUILIBRE AVEK UN RESERVOIR A TEMPERATURE T.....	31
1- <i>Champ extérieur nul</i>	31
2- <i>Champ extérieur non nul</i>	31
B) CAS GENERAL : THEORIE DE LA REONSE LINEAIRE (FORMALISME DE LIOUVILLE).....	33
III. APPROCHE CLASSIQUE DU ROTATEUR RIGIDE.....	38
A) MOUVEMENT DE ROTATION D'UN CORPS SOLIDE.....	38
1- <i>Moments d'inertie et classifications</i>	38
2- <i>Description du mouvement (angles d'Euler)</i>	39
3- <i>Mouvement dans un champ électrique</i>	41
IV. APPROCHE QUANTIQUE DU ROTATEUR RIGIDE.....	43
A) TOUPIE SYMETRIQUE EN ABSENCE DE CHAMP ELECTRIQUE.....	43
B) TOUPIE ASYMETRIQUE EN ABSENCE DE CHAMP ELECTRIQUE.....	44
C) ROTATEUR RIGIDE EN PRESENCE D'UN CHAMP ELECTRIQUE STATIQUE : EFFET STARK.....	48
1- <i>Toupie symétrique en présence d'un champ électrique</i>	48
2- <i>Toupie asymétrique en présence d'un champ électrique</i>	49
3- <i>Calcul des trajectoires et des profils de déflexion d'une toupie rigide dans un champ électrique</i>	53
V. CONCLUSION.....	56
BIBLIOGRAPHIE.....	57
CHAPITRE III.....	59
DISPOSITIF EXPERIMENTAL :.....	59
NOUVELLE DETECTION SENSIBLE EN POSITION COUPLEE AUX MESURES DE DEFLEXION ELECTRIQUE DE JET MOLECULAIRE.....	59

DE LA MISE EN ŒUVRE A LA CALIBRATION	59
I. INTRODUCTION	60
II. DESCRIPTION GLOBALE	61
III. MONTAGE EXPERIMENTAL	61
A) SOURCE A VAPORISATION LASER ; SOURCE MALD.....	61
B) PREPARATIONS DES ECHANTILLONS A BASE DE BIOMOLECULES OU MOLECULES ORGANIQUES.....	63
C) PREPARATIONS DES ECHANTILLONS DE MOLECULES INORGANIQUES ET METAUX.....	63
D) PARTIES INTERMEDIAIRES (ECORCEURS, FENTES, HACHEUR).....	64
E) DEFLECTEUR ELECTROSTATIQUE	64
F) SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL	66
G) LENTILLE ELECTROSTATIQUE AMPLIFICATRICE	69
H) SYSTEME DE DETECTION.....	70
1- PSD (<i>position- sensitive détection</i>)	70
2- <i>Traitement du signal</i>	71
3- <i>Procédure de traitement de données et d'interface graphique</i>	73
IV. TEST ET CALIBRATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL.....	76
A) PRODUCTION ET DETECTION D'UN JET ATOMIQUE DE LITHIUM	76
B) CARTE X-T (POSITION EN X – TEMPS DE VOL).....	77
C) CARTE XY D'UN NUAGE D'IONS	78
1- <i>Cas d'une molécule d'un jet atomique ou moléculaire</i>	78
2- <i>Cas d'une molécule du bruit de fond</i>	80
D) DEFLEXION DU JET DE LI, CALIBRATION DES MESURES DE POLARISABILITE	81
E) EVALUATION DE L'INCERTITUDE SUR LA MESURE DE G.K	84
F) MESURE EXPERIMENTALE DE G	86
V. CONCLUSION.....	87
BIBLIOGRAPHIE.....	89
CHAPITRE IV	91
TRAJECTOIRES D'IONS DANS UN SPECTROMETRE DE MASSE A TEMPS DE VOL. DISTORSION D'IMAGES ET CONSEQUENCES SUR LES MESURES DE DEFLEXION ELECTRIQUE	91
I. INTRODUCTION	92
II. SIMULATIONS DES TRAJECTOIRES DANS LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL : SIMION	93
A) DESCRIPTION DU LOGICIEL SIMION	93
B) SIMION ET NOTRE DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	94
1- <i>La géométrie des électrodes</i>	94
2- <i>Le jet d'ions</i>	97
3- <i>Les grilles réelles ou idéales</i>	98
III. DISPERSION DU JET PAR LES FILS.....	100
A) DISPERSION DU JET SUIVANT Y. VALIDATION EXPERIMENTALE DES SIMULATIONS DE L'ECLATEMENT DU JET PAR LES FILS.....	100
1- <i>Nécessité de l'expérience</i>	100
2- <i>Comparaison expérience / simulation : dimère de PABA</i>	101
B) SIMULATIONS DES TRAJECTOIRES DE GLY-TRP ⁺ A TRAVERS DIFFERENTS SYSTEMES DE FILS ET DE GRILLES.....	104
1- <i>Cas des grilles</i>	104
2- <i>Cas de fils</i>	105
C) DISPERSION TEMPORELLE / RESOLUTION EN MASSE, SIMULATION ET EXPERIENCE.....	106
D) INFLUENCE DES TENSIONS EXTRACTION ACCELERATION SUR LA DISPERSION D'IONS PAR LES FILS : COMPARAISON EXPERIENCE / SIMULATION	108
1- <i>Choix de tensions et spectre de masse</i>	108
2- <i>images expérimentales et simulations</i>	110
IV. UTILISATION D'UNE LENTILLE ELECTROSTATIQUE AMPLIFICATRICE ET CONVOLUTION DU JET	112

A) NECESSITE D'UNE LENTILLE ELECTROSTATIQUE.....	112
B) SIMULATIONS DES IMAGES REALISEES AVEC LE JET DE GLY-TRP EN PRESENCE DE LA LENTILLE	112
C) EXPERIENCES EN PRESENCE DE LA LENTILLE SUR LE JET DE GLY-TRP ⁺	113
D) FACTEUR DE GRANDISSEMENT DE LA LENTILLE	114
1- <i>Simulation</i>	114
2- <i>Evolution du facteur d'amplification</i>	115
E) APPLICATION : TEST DE DEFLEXION D'UN AGREGAT DE SEL Cs ₁₈ Br ₁₇	117
F) LES PROBLEMES POUR UNE MESURE DU DIPOLE D'UNE MOLECULE RIGIDE.....	120
VI. CONCLUSION	123
BIBLIOGRAPHIE.....	124
CHAPITRE V.....	125
DEFLEXION ELECTRIQUE D'UN JET DE MOLECULES ASYMETRIQUES : INFLUENCES DU COMPORTEMENT CHAOTIQUE EN CHAMP ELECTRIQUE.	125
I. INTRODUCTION	126
II- DEFLEXIONS ELECTRIQUES DES ISOMERES D'AMINOBENZONITRILE	127
A) PRODUCTION DES JETS	127
B) MESURE DE DEFLEXION	127
C) OPTIMISATION DES GEOMETRIES ET CALCUL DES DIPOLES DES ISOMERES STRUCTURAUX D'AMINO- BENZONITRILE.....	131
D) RESULTATS ET DISCUSSION.....	135
E) ANALYSE STATISTIQUE ET SPECTRE DE ROTATION	137
III- INFLUENCE DES COLLISIONS.....	141
A) AJOUT D'UN GAZ DANS LE DEFLECTEUR	141
B) EFFETS DE VITESSE ET DE GAZ PORTEUR	145
1- <i>Flux continu d'hélium dans la source</i>	145
2- <i>Effet du gaz porteur et cohérence des résultats</i>	149
IV EFFET DE LA VIBRATION	151
A) INTRODUCTION	151
B) PREPARATION DES BARREAUX ET PRODUCTION DES JETS.....	151
C) MESURE DE DEFLEXION	153
D) OPTIMISATION DES GEOMETRIES D'EQUILIBRE DES DEUX ISOMERES METHYLES.....	153
E) DISCUSSION DES RESULTATS DE DEFLEXION ET ANALYSE STATISTIQUE.....	158
1- <i>Analyse statistique et caractère chaotique de MDMABN et PMDMABN</i>	158
2- <i>Comparaison des résultats de déflection avec les deux approches développés dans le chapitre II.</i>	158
3- <i>Origine du couplage rotation vibration dans PDMABN et MDMABN</i>	159
CONCLUSION.....	163
BIBLIOGRAPHIE.....	164
CONCLUSION.....	165
ANNEXE A1: ANALYSE STATISTIQUE DE LA DISTRIBUTION D'ENERGIE DES NIVEAUX ROTATIONNELS	167
ANNEXE A2 : CONSIDERATIONS DE COLLISIONS DANS LES JETS MOLECULAIRES.....	169
A) COLLISIONS FRONTALES	169
B) COLLISIONS A GRANDES DISTANCES	170
C) GLISSEMENT DE VITESSE DANS LES JETS THERMIQUES	170
GLOSSAIRE	173

Introduction

J'ai travaillé durant ma thèse sur un dispositif de déflexion électrique moléculaire, équivalent électrique de la fameuse expérience de déflexion magnétique de Stern et Gerlach. Ce dispositif a été construit en 1998 [1] en collaboration avec le CEA-Grenoble, afin de mesurer la polarisabilité électronique d'agrégats de métaux alcalins [2]. Suite à la mise en place d'une source à vaporisation laser en 2000, la polarisabilité électronique et le moment dipolaire permanent de systèmes de plus en plus complexes (agrégats mixtes, biomolécules, complexes moléculaires...) ont pu être étudiés [3]. Pour continuer dans cette démarche, il était indispensable, lors de mon arrivée, de réaliser des progrès dans deux directions : l'une expérimentale, l'autre théorique. Afin de gagner en résolution en masse et avoir une mesure directe et précise des profils des jets sur des molécules relativement lourdes, la mise en place d'un nouveau système de détection était nécessaire. Le deuxième point concernait la compréhension fine de l'interaction d'une molécule polaire isolée avec le champ électrique. Cette interaction était comprise dans deux cas extrêmes : toupie symétrique rigide où la déflexion dépend du sous-niveau Zeeman, et molécules très flexibles pour lesquelles la déflexion ne dépend plus de la rotation des molécules. Le passage d'un cas à un autre n'était pas compris, et il était nécessaire de consacrer du temps pour étudier cette zone intermédiaire et déterminer ainsi les facteurs majeurs qui influent sur l'interaction molécule polaire-champ électrique.

Durant mon travail de thèse le chantier a été démarré pour répondre aux deux points mentionnés ci-dessus. Une nouvelle technique de détection sensible en position, couplée à un spectromètre de masse à temps de vol a été installée. Outre une mise en œuvre et des tests nécessaires au bon fonctionnement de cette nouvelle détection (spectres de masse et images) il nous a fallu recalibrer complètement l'expérience de déflexion électrique. Pour cela, nous avons dû trouver des calibrants et des stratégies pour des mesures précises de polarisabilité et de dipôle électrique. Les caractéristiques et les performances de cette nouvelle détection et son couplage à la déflexion électrique, seront discutées dans le troisième et quatrième chapitre.

Suite à ces développements instrumentaux permettant des mesures de déflexions électriques de grande qualité, nous nous sommes intéressés à mieux comprendre l'interaction molécule polaire-champ électrique. Pour cela nous avons opté pour des molécules de benzènes disubstitués très polaires (grâce à la nature accepteur-donneur d'électrons des substituants) dont on pouvait facilement faire varier la symétrie (grâce à la position des substituants) et la flexibilité (grâce à la nature des substituants). Ces mesures accompagnées de simulations théoriques et d'une analyse statistique des niveaux d'énergie de la molécule dans un champ électrique, ont été très fructueuses et ont permis de mieux comprendre la rotation des molécules complexes dans le champ électrique, et notamment de montrer l'influence du chaos sur les effets observés. Ces résultats sont donnés et discutés dans le dernier chapitre de cette thèse.

Le premier chapitre est une introduction aux mesures de dipôle électrique (principes et méthodes). Dans le chapitre II on décrit deux approches théoriques différentes pour déterminer le mouvement d'une molécule polaire dans un champ électrique. Les résultats de ce chapitre serviront dans la suite pour les simulations des profils de déflexion utilisés notamment dans le chapitre V. Les chapitres III et IV sont consacrés aux innovations expérimentales apportées à l'expérience de déflexion électrique d'un jet moléculaire. Enfin, le chapitre V présente des expériences de déflexion électrique, vu l'importance de l'effet de la symétrie des molécules polaires en champ électrique.

N.B à la fin de cette thèse, l'ensemble des molécules étudiées sont présentées avec leurs structures dans un glossaire.

- [1] E. Benichou, Thèse de doctorat, *polarisabilité statique et moment dipolaire électrique d'agrégats d'alcalins*, (1999), Université Claude Bernard Lyon I.
- [2] E. Benichou, R. Antoine, D. Rayane, B. Vezin, F.W. Dalby, Ph. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B.A. Huber, J.C. Rocco, S.A. Blundell and C. Guet, *Physical Review A* **59**, R1 (1999).
- [3] I. Compagnon, Thèse de doctorat, *Mesure de Dipôle électrique en phase gazeuse : Application aux agrégats et aux biomolécules*, (2003), Université Claude Bernard Lyon 1.

Chapitre I

Généralités sur le dipôle électrique

I. Introduction

Le moment dipolaire électrique caractérise la distribution de charges dans une molécule. La connaissance de cette distribution est fondamentale pour comprendre les propriétés électroniques de la molécule, sa géométrie, les interactions avec d'autres particules...

Cette grandeur physique peut également permettre d'obtenir des informations sur la dynamique et d'aborder des problèmes tels que la rigidité d'une molécule ; le couplage rotation-vibration ...

Dans ce premier chapitre j'aborde des notions générales sur le moment dipolaire, ainsi que les méthodes expérimentales de mesure de ce paramètre physique. En particulier j'insiste sur le développement historique de la méthode qui a été choisie au laboratoire et qui est la méthode de déflexion d'un jet moléculaire dans un champ électrique inhomogène.

II. Dipôle électrique : Définition et propriétés

a) Notions sur le dipôle électrique

Pour un système de N charges ponctuelles, l'opérateur moment dipolaire est défini par :

$$\vec{\mu} = \sum_{i=1}^N q_i \vec{r}_i \quad (\text{Eq.1-1})$$

où q_i est une charge placée en position r_i . Lorsqu'il s'agit d'une distribution de charge continue, définie par une densité de charge $\rho(\vec{r})$ dans un volume V , le moment dipolaire est donné par :

$$\vec{\mu} = \iiint \vec{r} \rho(\vec{r}) . dV \quad (\text{Eq.1-2})$$

On appelle moment dipolaire électrique permanent $\vec{\mu}_0$, le dipôle de la molécule isolée et en absence du champ externe.

Dans un champ électrique externe \vec{F} (supposé suivant l'axe des z), le hamiltonien du système s'écrit :

$$H = H_0 - \vec{\mu}\vec{F} = H_0 - \mu_z F \quad (\text{Eq.1-3})$$

Où H_0 est l'hamiltonien initial du système (sans champ). On peut développer l'énergie d'interaction avec le champ électrique en puissance de F (développement en série de Taylor) :

$$W = W_0 - \vec{\mu}_0 \cdot \vec{F} - \frac{1}{2} \vec{\alpha} \cdot \vec{F}^2 + \dots \quad (\text{Eq.1-4})$$

W_0 est l'énergie du système en l'absence du champ électrique, $\vec{\mu}_0$ est son dipôle permanent.

$\vec{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité électronique de la molécule donné par :

$$\vec{\alpha} = \frac{\partial^2 W}{\partial F_i \partial F_j} \quad (\text{Eq.1-5})$$

Dans un champ électrique statique, le dipôle de la molécule est donné par :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_0 + \vec{\alpha}\vec{F} + \dots \quad (\text{Eq.1-6})$$

$\vec{\alpha}\vec{F}$ est le moment dipolaire induit, qui traduit la redistribution des charges à l'intérieur de la molécule quand celle-ci est soumise à l'action d'un champ électrique externe.

La polarisabilité moyenne de la particule est donnée par la trace du tenseur de polarisabilité :

$$\alpha_0 = \frac{1}{3} \text{Tr}(\alpha) = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_{ii} \quad (\text{Eq.1-7})$$

Une molécule ayant plus de deux axes de symétrie a un moment dipolaire permanent nul.

La figure 1 présente un exemple de deux molécules HCl et CO₂. Pour la première, le moment dipolaire permanent vaut 1.7 Debye. Il est dû au transfert de charge entre l'atome de chlore et celui d'hydrogène. Par contre pour la molécule de CO₂, la géométrie impose un moment dipolaire permanent nul.

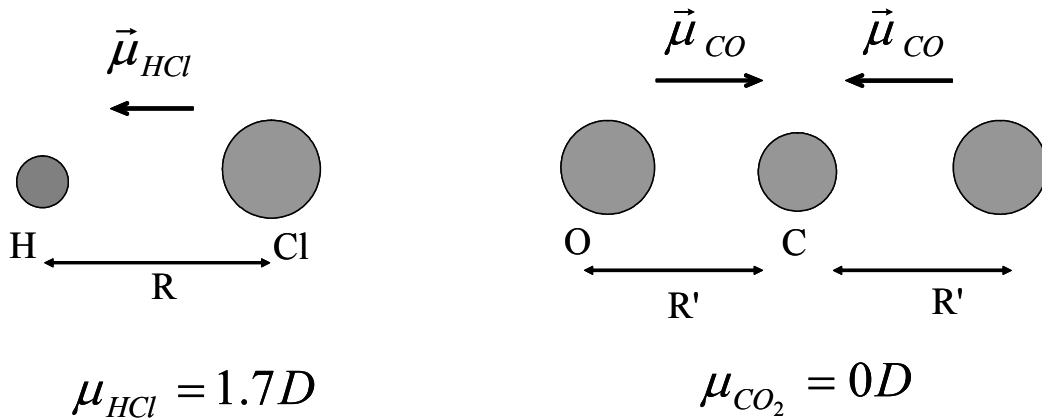


Figure 1 : Dipôle permanent de la molécule HCl : $\mu = 1.7D$. Pour la molécule de CO_2 , la symétrie impose un dipôle permanent nul.

b) Susceptibilité électrique

Dans un milieu polaire et dilué, l'orientation statistique des moments dipolaires conduit à une polarisation d'orientation lorsqu'un champ électrique extérieur est appliqué. Pour ces systèmes on fait appel à la théorie de Langevin-Debye. En l'absence du champ électrique extérieur, la valeur moyenne du moment dipolaire est nulle. En présence du champ électrique, une interaction entre les dipôles électriques et le champ extérieur se produit (Eq.1-3). Les dipôles ont tendance à s'orienter dans la direction du champ F .

On calcule la moyenne canonique obtenue pour un ensemble de molécules à l'équilibre thermodynamique et à la température T [1]. Soit μ_z la composante du dipôle parallèle à l'axe z du champ électrique F . Pour $H = H_0 - \mu_z F$, l'expression de la valeur moyenne du dipôle électrique (par molécule) s'écrit :

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{\text{états}} \mu_z \cdot e^{-(H_0 - \mu_z F) / k_B \cdot T} \quad (\text{Eq.1-8})$$

Z est la fonction de partition totale du système, donnée par :

$$Z = \sum_{\text{états}} e^{-(H_0 - \mu_z F) / k_B \cdot T} \quad (\text{Eq.1-9})$$

A haute température ($\frac{\mu_z F}{k_B T} \ll 1$), la valeur moyenne du dipôle (par molécule) s'obtient en effectuant un développement limité des exponentielles :

$$\langle \mu_z \rangle \cong \frac{\mu^2}{3k_B T} F \quad (\text{Eq.1-10})$$

Par symétrie, les moyennes $\langle \mu_x \rangle$ et $\langle \mu_y \rangle$, respectivement suivant les axes x et y sont nulles. La susceptibilité électrique (par molécule) est alors définie comme :

$$\chi = \frac{\langle \mu \rangle}{F} = \frac{\mu^2}{3k_B T} \quad (\text{Eq.1-11})$$

Si les molécules possèdent une polarisabilité électronique, celle-ci s'ajoute à la susceptibilité due aux dipôles permanents :

$$\chi = \frac{\mu^2}{3k_B T} + \alpha \quad (\text{Eq.1-12})$$

c) Unités et ordres de grandeur

Les unités couramment utilisées pour ces grandeurs ne sont pas exprimées dans le système international. Des unités adaptées aux dimensions moléculaires sont utilisées :

La polarisabilité et la susceptibilité sont exprimées en Å^3 .

Le dipôle électrique est exprimé en Debye.

$$1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{C.m}$$

$1 \text{ D} = 10^{-18}$ ues (ordre de grandeur d'une charge de 10^{-8} (Franklin) multiplié par une distance de 1 cm).

Pour l'application de l'équation (1-12), on peut travailler en unités atomiques « ua » et convertir après en Å^3 et en D. Pour le volume : $1 \text{ ua} = 0.148 \text{ Å}^3$ (pour α et χ). Pour le dipôle : $1 \text{ ua} = 2.54 \text{ D}$. A une température de 300 K, La relation entre μ et χ est donnée par :

$$\mu = 0.345 \sqrt{(\chi - \alpha)} \quad (\chi \text{ et } \alpha \text{ sont exprimées en } \text{Å}^3 \text{ et } \mu \text{ en D}).$$

N.B Si on veut utiliser l'équation (Eq.1-12) dans le système international il faut introduire le terme $1/4 \pi \epsilon_0$ qui vaut $\sim 9 \cdot 10^9 \text{ (J.m.C}^{-2}\text{)}$.

III. Méthodes expérimentales de mesure du dipôle électrique.

Dans cette partie je résume les différentes méthodes expérimentales [2], qui ont été utilisées pour mesurer la polarisabilité électronique et le dipôle électrique permanent d'un atome ou d'une molécule. On peut les classer en deux catégories : méthodes de jets moléculaires et méthodes en cellule. La méthode choisie par notre équipe « déflexion moléculaire par champ électrique inhomogène » sera détaillée avec les améliorations historiques apportées depuis les premières expériences.

a) *Mesure de constantes diélectriques (mesure en cellule)*

1- Mesure de capacité électrique

La susceptibilité peut être déterminée avec précision en mesurant la constante diélectrique ε . Pour cela un condensateur est rempli du gaz dont on veut mesurer la susceptibilité. Un circuit électrique en pont est utilisé [3] et une tension alternative est appliquée. Une mesure de la capacité du condensateur permet de déduire la constante diélectrique ε (cf. figure 2). Ensuite on se sert de la relation de Debye :

$$\chi = \alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} = \frac{3}{4\pi n} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \quad (\text{Eq.1-13})$$

Où n est le nombre de molécules par unité de volume, μ est le dipôle permanent, α est la polarisabilité moyenne. La valeur de la susceptibilité est obtenue en faisant tendre la fréquence de la tension alternative appliquée vers 0 (mesure par extrapolation).

Notons que cette même relation est connue sous le nom « relation de Clausius-Mossoti » lorsqu'il s'agit d'un dipôle permanent nul :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi n} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \quad (\text{Eq.1-14})$$

A titre d'exemple, la figure 2 présente le cas d'un condensateur cylindrique. La capacité électrique de la cavité comprise entre les deux cylindres coaxiales (R_1 , R_2) et de hauteur h , est donnée par :

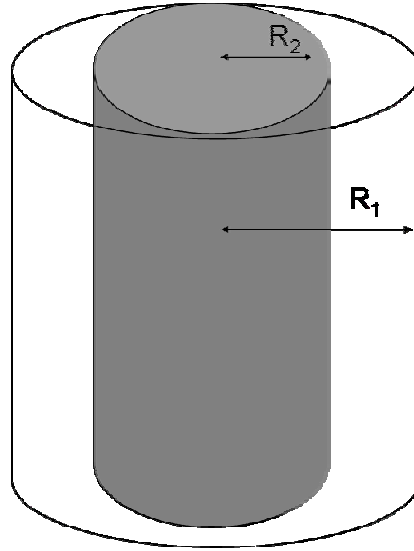


Figure 2 : Schéma d'un condensateur cylindrique, de rayons R_1 , R_2 , et de hauteur h . La capacité électrique est donnée par l'équation (Eq.1-15)

$$C = \frac{2\pi h \varepsilon}{\ln R_2 / R_1} \quad (\text{Eq.1-15})$$

ε est la constante diélectrique du gaz présent dans le volume cylindrique.

2- Mesure d'indice de réfraction optique

Un autre moyen de déterminer la polarisabilité consiste à mesurer l'indice de réfraction η [4] du gaz en question. A ce moment on utilise la relation de Lorentz-Lorentz, qui est identique à celle de Clausius-Mossoti mais en substituant ε par η^2 :

$$\alpha = \frac{3}{4\pi n} \left(\frac{\eta^2 - 1}{\eta^2 + 2} \right) \quad (\text{Eq.1-16})$$

L'orientation des dipôles ne pouvant pas suivre l'oscillation du champ électromagnétique, seule la partie polarisabilité électronique est mesurée. La mesure de l'indice de réfraction est par exemple obtenue en mesurant l'angle de réfraction de la lumière et en utilisant la loi de Snell :

$$\eta_1 \sin \theta_1 = \eta_2 \sin \theta_2 \quad (\text{Eq.1-17})$$

θ_1 , θ_2 représentent respectivement l'angle d'incidence dans un milieu 1, et l'angle de transmission ou de réfraction dans un milieu 2. La mesure de la polarisabilité statique est obtenue par extrapolation des mesures faites à différentes fréquences. Pour réaliser ces mesures il faut que les molécules soient optiquement inactives, sinon on obtient différents indices de réfraction selon la polarisation circulaire de la lumière (gauche ou droite).

Notons que ces deux méthodes de mesure (en cellule) sont précises (erreur de 0.02 à 0.05 %), mais elles sont limitées aux gaz inertes et aux molécules simples.

b) Méthodes de jets moléculaires

1- 1^{ère} expérience de déflexion d'un jet moléculaire : Expérience de Stern et Gerlach

En 1924, Stern et Gerlach [5] ont été les premiers à utiliser la technique de déflexion d'un jet atomique dans un champ inhomogène. Dans leur fameuse expérience, ils ont pu observer la séparation d'un jet atomique d'argent en deux lorsque ce dernier est soumis à un champ magnétique inhomogène (cf. figure 3).

La mesure de l'espacement de deux taches résultantes du jet, a permis d'obtenir pour la première fois une quantification expérimentale du moment magnétique du spin de l'atome d'argent. En effet, un atome d'argent dans son état fondamental $^2S_{1/2}$ ($L=0$, $S=1/2$), ayant un moment magnétique de spin $\pm 1/2 \cdot g \cdot \mu_B$ (g est le facteur de Landé, μ_B est le magnéton de Bohr), est soumis sous l'effet d'un champ magnétique inhomogène B , à une interaction, où l'hamiltonien s'écrit :

$$H = -\mu_z \cdot B_z = \pm \mu_B \cdot B_z \quad (\text{Eq.1-18})$$

La force f agissante sur le jet atomique est alors donnée par :

$$f = \pm \mu_B \frac{\partial B_z}{\partial Z} \quad (\text{Eq.1-19})$$

Ainsi la trajectoire va être déviée selon les deux projections possibles de μ_z comme le montre la figure 3.

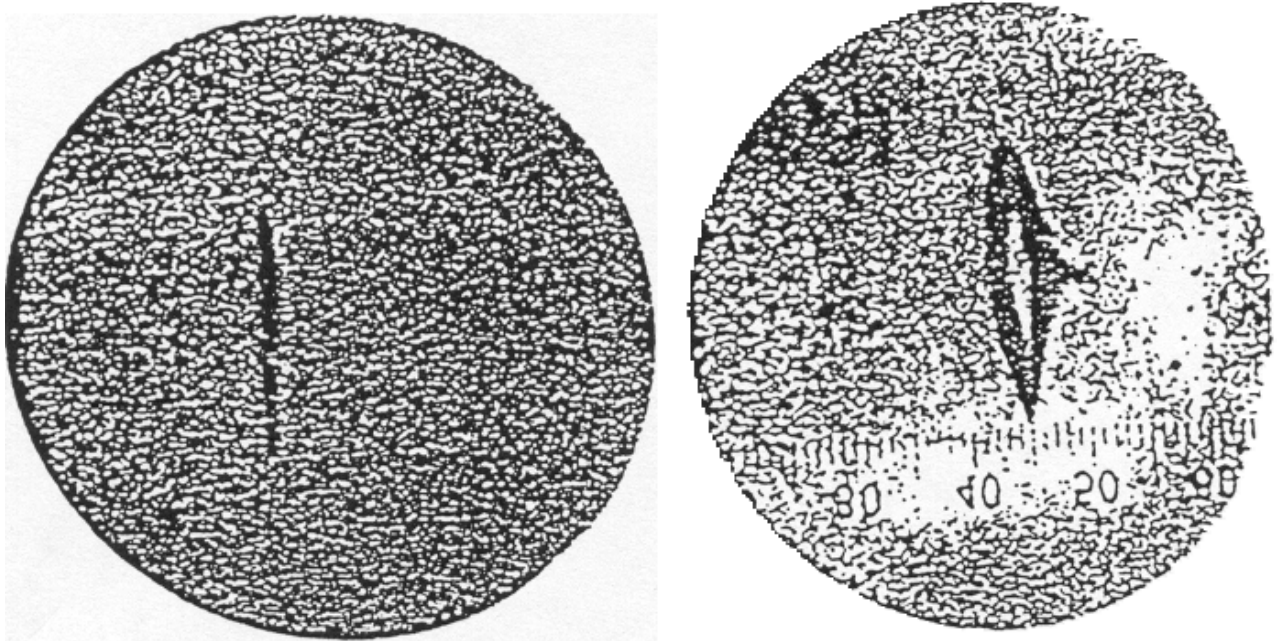


Figure 3 : Résultat expérimental d'un jet d'atomes d'argent après avoir traversé un champ magnétique inhomogène. A gauche, la tache du jet sans champ, et à droite, la séparation du jet en deux en appliquant un champ non nul. (Résultats obtenus par Stern et Gerlach en 1924).

Le calcul de la trajectoire montre que pour un atome de masse m , de vitesse v , et soumis à la force f , la déflection obtenue à la sortie du déflecteur est donnée par :

$$d = \frac{1}{2} \frac{fl^2}{mv^2} = \pm \frac{\mu_B l^2}{2mv^2} \frac{\partial B_z}{\partial z} \quad (\text{Eq.1-20})$$

Où l est la longueur de la zone du champ magnétique (déflecteur). Une mesure de l'espacement $2.d$ entre les deux taches obtenues, nous conduit à déduire la valeur du moment magnétique du spin de l'atome en question.

Notons ici, que la mécanique classique prévoit un autre comportement du jet face au champ magnétique. Classiquement, une distribution statistique aléatoire du moment magnétique conduit à une dispersion du jet ou un élargissement. Cette expérience était l'une des premières qui ont confirmé la validité des premiers postulats de la mécanique quantique.

2- Déflexion d'un jet moléculaire en présence d'un champ électrique inhomogène

A l'instar de l'expérience de Stern et Gerlach, le moment dipolaire électrique peut être mesuré par la déflexion d'un jet moléculaire dans un champ électrique inhomogène. Deux types de champs ont été utilisés : des champs multipolaires, et des champs dits à "deux fils". Dans ce paragraphe, nous développons ce second type qui est celui que nous avons utilisé dans notre montage expérimental. Dans ce montage, le champ électrique et son gradient sont créés par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes appartenant à un même faisceau de cercles (cf. chapitre III). Le champ électrique et son gradient sont uniformes dans la zone traversée par le jet. L'interaction entre le champ et le dipôle électrique se traduit par la force suivante :

$$\vec{f} = (\vec{\mu}_0 + \alpha \vec{F}) \nabla \vec{F} = \vec{\mu} \cdot \nabla \vec{F} \quad (\text{Eq.1-21})$$

\vec{F} étant le champ électrique, $\nabla \vec{F}$ son gradient. Un jet de molécules de vitesse v et de masse m va être dévié sous l'effet d'un champ électrique. La déflexion D après un libre parcours, est donnée par :

$$D = K \frac{\langle f \rangle}{mv^2} \quad (\text{Eq.1-22})$$

Où K est une constante qui dépend de la géométrie du dispositif. Une mesure précise de D permet de déduire la moyenne de la projection du moment dipolaire totale suivant l'axe du champ et de son gradient.

Un peu d'histoire

En 1934, Scheffers et Stark ont été les premiers à utiliser un champ électrique inhomogène pour mesurer la polarisabilité de plusieurs atomes alcalins [6] (Li, K...). Ces mesures étaient entachées d'une grande erreur allant de 20 à 50 %, essentiellement due à "l'estimation" médiocre de la vitesse, et à la méconnaissance de la composition du jet.

En 1974, Hall et Zorn ont introduit un hacheur mécanique pour sélectionner et mesurer la vitesse du jet moléculaire [7] ce qui eut pour effet d'améliorer la précision sur la mesure du

dipôle. Ils ont pu mesurer la polarisabilité de plusieurs atomes alcalins (Na ; K ; Rb ; Cs) avec des précisions de l'ordre de 7 %.

En 1985, Knight et collaborateurs [8], ont utilisé une fente réglable couplée à un quadripôle pour analyser les masses des différents composants du jet et ainsi effectuer les mesures sur une molécule de masse donnée et non sur un mélange de molécules. Ils ont ainsi pu mesurer pour la première fois la polarisabilité électronique des agrégats de sodium (Na_n).

DeHeer et Milani [9] (cf. figure 4), en 1989, ont utilisé un spectromètre de masse à temps de vol permettant de mesurer la masse et la déflexion de chaque molécule présente dans le jet à partir de son temps d'arrivée sur le détecteur. En effet les tensions appliquées au spectromètre de masse sont réglées de telle sorte que le temps d'arrivée sur le détecteur dépend de la position où la molécule a été ionisée dans la zone d'extraction du temps de vol. On mesure un spectre de masse sans champ électrique dans le déflecteur, puis un autre spectre avec champ électrique. La mesure du décalage observé entre les deux spectres pour chaque molécule permet de remonter à la déflexion subie par celle-ci. Cette technique qui a été largement utilisée par notre équipe pendant longtemps, a cependant deux inconvénients : d'une part elle ne fournit pas une image directe du jet, d'autre part il y a un couplage entre la mesure de la masse et celle de la position du jet de telle sorte qu'une amélioration de la résolution en position impose une dégradation de la résolution en masse [9]. Ces inconvénients nous ont poussé à modifier le dispositif expérimental en utilisant une nouvelle technique de détection sensible en position PSD. Ceci est développé dans les chapitres III et IV.

L'avantage de cette méthode de déflexion par rapport aux méthodes en cellule, est qu'elle n'est pas limitée aux seuls atomes ou molécules pouvant être étudiés en cellule. Par contre, la précision sur la mesure du dipôle effectuée avec cette technique est plus faible (peut varier de 5 à 12 %), du fait qu'un plus grand nombre de paramètres expérimentaux (et donc d'erreurs) est nécessaire pour une telle mesure.

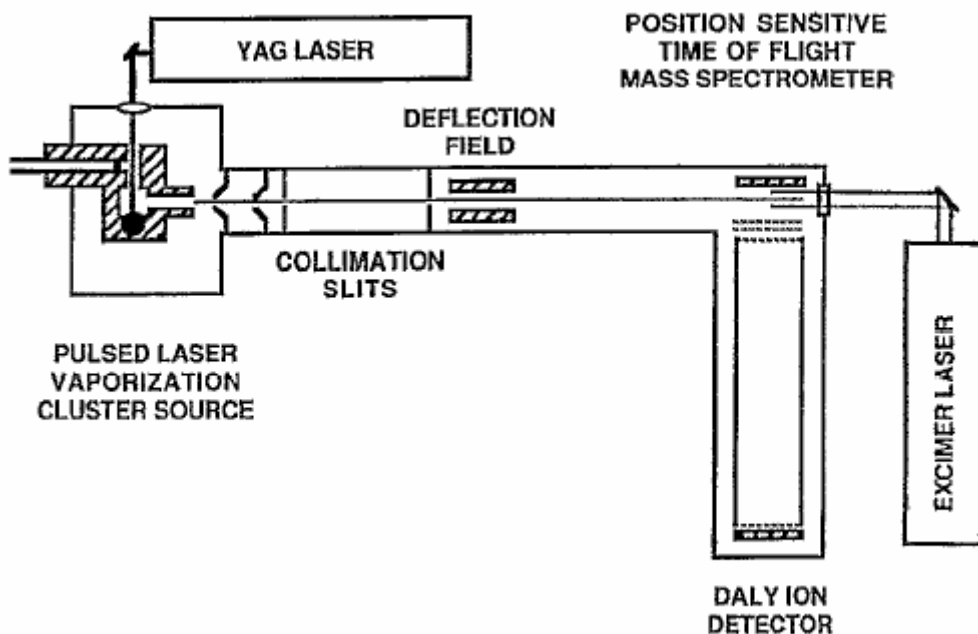


Figure 4 : Schéma de principe de l'expérience de Milani et deHeer, suivant la référence [9] : temps de vol sensible en position couplé au dispositif de déflexion électrique.

3- Focalisation et orientations des molécules polaires avec un champ électrique multipolaire.

Cette méthode consiste à utiliser un champ électrique multipolaire : hexapolaire [10] ou quadripolaire [11] ou autre, pour focaliser un jet de molécules de dipôle permanent non nul (cf. figure 5). Pour créer un tel champ, plusieurs techniques ont été utilisées. On applique à une série d'électrodes des tensions $+V_0, -V_0, +V_0, \dots$ (cf. figure 6). Pour un champ hexapolaire, le potentiel électrique est donné (en coordonnée cylindriques) par :

$$V = V_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \cos 3\phi \quad (\text{Eq.1-23})$$

Le jet moléculaire créé par la source, traversant ces pôles (électrodes), sera ainsi soumis à une force d'interaction donnée par (Eq.1-21). En tenant compte du champ électrique hexapolaire, l'expression de la force s'écrit :

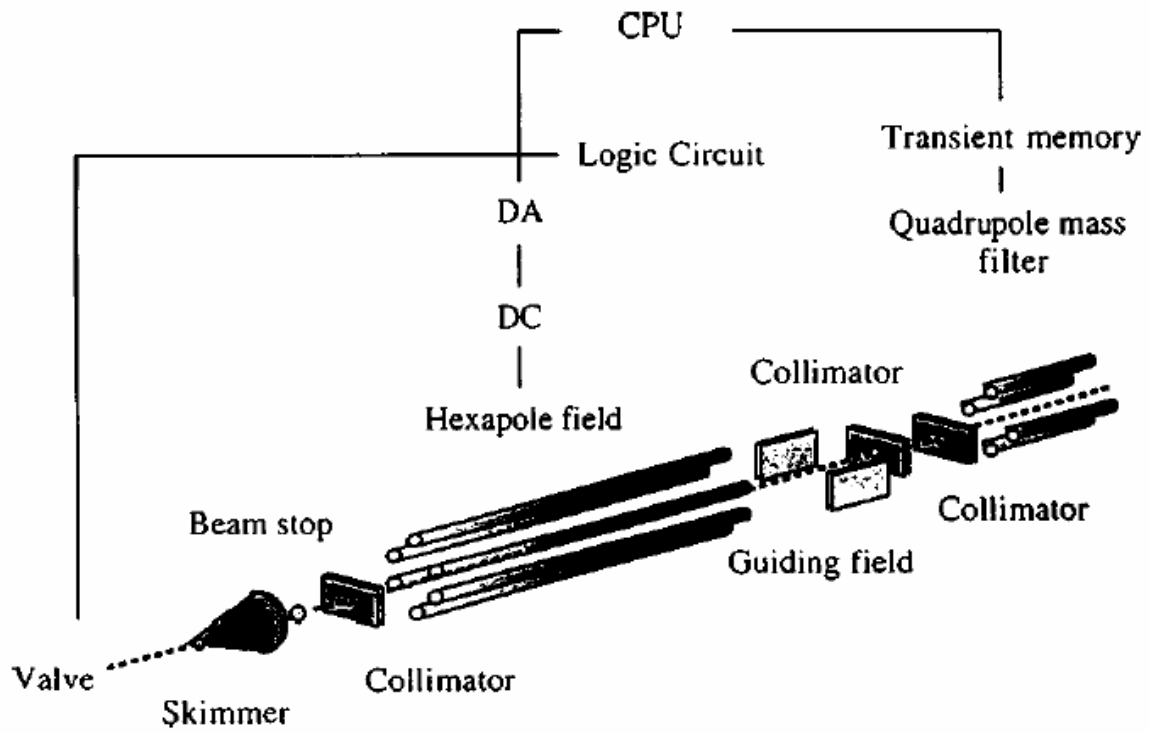


Figure 5 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode « focalisation des molécules polaires par un champ électrostatique hexapolaire ». [12]

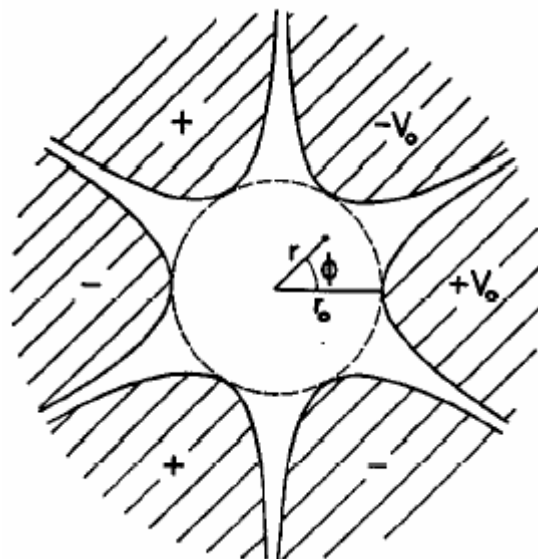


Figure 6 : Coupe verticale d'un hexapôle. Les coordonnées cylindriques sont indiquées, V_0 est le potentiel appliqué.

$$f = (6\langle\mu\rangle V_0 / r_0^3)r = m \frac{d^2r}{dt^2} \quad (\text{Eq.1-24})$$

L'intégration de l'équation de mouvement permet de trouver les trajectoires des molécules dans l'hexapôle. L'équation 1-24 montre qu'une variation du potentiel V_0 entraîne une modification des trajectoires qui peuvent alors diverger ou converger vers un détecteur selon le potentiel appliqué. Expérimentalement, on enregistre des spectres du jet à plusieurs valeurs de V_0 , et on trace la courbe Intensité du signal en fonction de V_0 . Ces résultats expérimentaux seront comparés avec ceux des simulations pour en déduire par ajustement la valeur du dipôle électrique.

Par cette méthode, Imura et collaborateurs [12], ont pu déterminer la valeur du moment dipolaire du dimère de chlorure d'hydrogène $(\text{HCl})_2$: $\mu = 1.5 \pm 0.1$ D (erreur ~ 6.6 %).

En conclusion, cette méthode est puissante pour la mesure du dipôle électrique, mais à partir du moment où les molécules étudiées sont asymétriques, la simulation des trajectoires se complique et il sera difficile de dépouiller les résultats expérimentaux.

4- Méthode « F-H gradient »

En 1960, Bederson et collaborateurs [13] ont développé une technique appelée « méthode de la balance des gradients F-H ». Cette méthode qui dérive de celle de la déflexion électrique, consiste à appliquer à un jet atomique donné un champ magnétique inhomogène H , et un champ électrique inhomogène F . Un atome du jet est alors soumis aux forces d'interactions entre le moment dipolaire et le champ électrique d'une part, et entre le champ magnétique et le moment magnétique effectif d'une autre part. L'équilibre de ces deux forces conduit à l'annulation de la déflexion totale du jet (cf. figure 7). Cet équilibre aura lieu lorsque l'équation suivante est satisfaite :

$$\alpha\vec{F} \cdot \nabla\vec{F} + \vec{\mu}_{eff} \cdot \nabla\vec{H} = 0 \quad (\text{Eq.1-25})$$

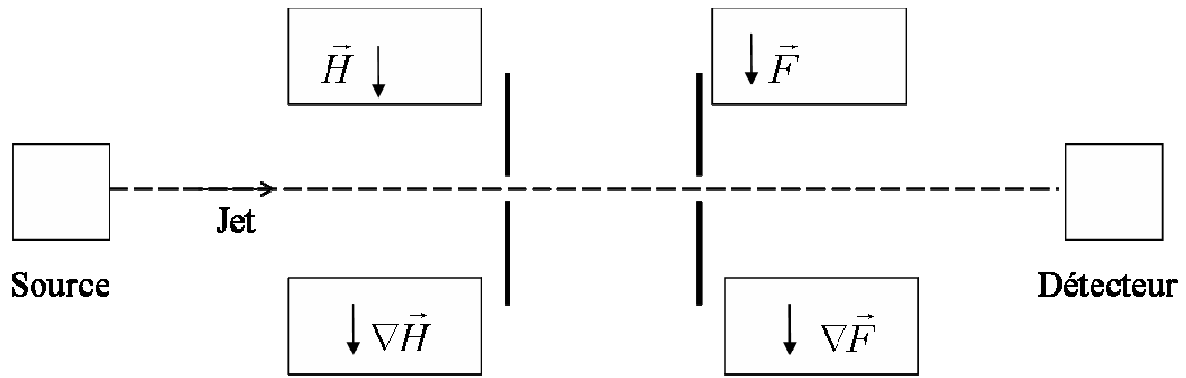


Figure 7 : Schéma du dispositif expérimental de la méthode « F-H gradient », où il s'agit d'un déflecteur magnétique (aimant) et d'un déflecteur électrostatique.

Cette équation est valable pour les atomes et les molécules apolaires. $\vec{\mu}_{eff}$ est le moment magnétique effectif de l'atome en question, α sa polarisabilité électrique. L'avantage de cette technique c'est qu'elle ne dépend pas de la distribution de vitesse, mais elle est limitée aux espèces qui ont un rapport moment magnétique effectif sur polarisabilité permettant d'assurer l'équilibre des forces.

Dans la figure 8 on présente un exemple obtenu de l'expérience de Bederson [13], sur un jet de potassium K^{39} . Trois profils du jet sont détectés respectivement sans l'application d'aucun champ (cas A) ; avec un champ magnétique non nul et un champ électrique nul (cas B) ; un champ magnétique et un autre électrique (C) satisfaisant l'équation (Eq.1-25). Dans le cas (B) l'expérience donne un résultat similaire à celui de Stern et Gerlach : le jet se scinde en deux parties. En (A) on présente le profil du jet initial. Et lorsque on applique les deux champs pour assurer l'équilibre des forces (C), la déflexion s'annule. Notons que dans ce dernier cas le profil est moins large qu'en (A) et ceci est dû au champ d'hystérésis (rémanence) dans l'aimant de déflexion.

Cette méthode dont la précision de mesure est de l'ordre de 2 %, a été appliquée à la détermination des polarisabilités des atomes alcalins, tels que Li, Na, K, Rb, Cs, et celles des atomes de gaz rares Ne, Ar, Kr, Xe, dans l'état métastable 3P_2 [14].

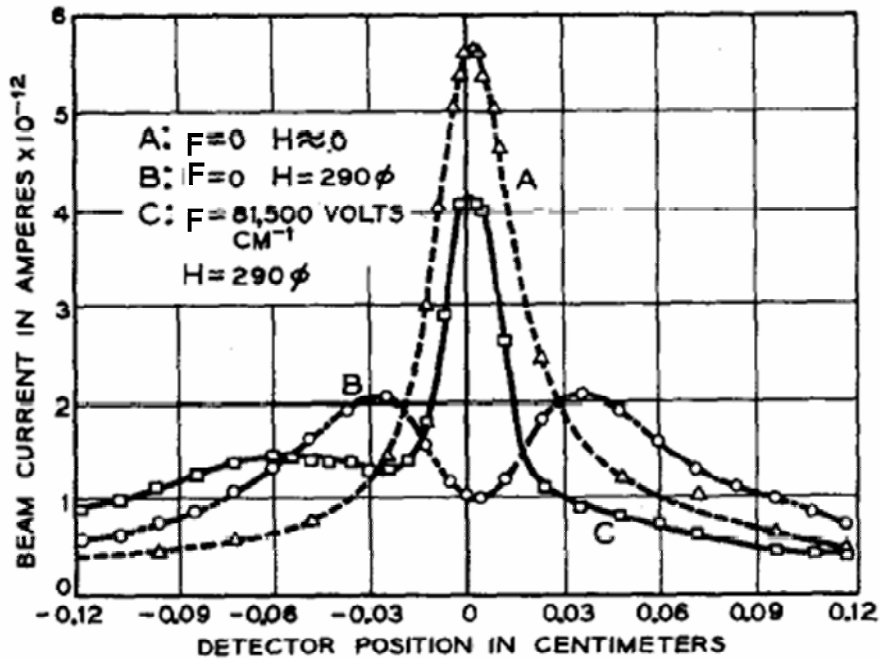


Figure 8 : Profils obtenus sur un détecteur pour un jet atomique de potassium (référence [13]), en appliquant différentes conditions de champs magnétique et électrique (voir texte).

5- Méthode d'interférométrie atomique

En 1995, Ekstrom et collaborateurs [15] ont développé une méthode d'interférométrie atomique pour mesurer la polarisabilité électronique d'un jet atomique de sodium. Un interféromètre atomique (cf. figure 9) analogue à celui de Mach-Zender est utilisé. Dans la figure 9, on présente le schéma de l'interféromètre atomique réalisé par Ekstrom et collaborateurs. Il s'agit de trois grilles de diffraction, avec une zone d'interaction où l'on applique le champ électrique, et un détecteur à fils chauds.

Le principe de cette technique est de séparer en deux un jet atomique. L'une des deux parties du jet passe à travers un champ électrique, ce qui entraîne un changement d'énergie et par suite un changement de phase de la fonction d'onde de de Broglie associée à l'atome. En recombinant les deux jets, on observe sur le détecteur une interférence constructive ou destructive suivant la valeur du champ électrique appliqué. L'analyse des franges d'interférence conduit à la détermination du déphasage, et par suite on peut en déduire avec une bonne précision la valeur de la polarisabilité statique de l'état fondamental de l'atome.

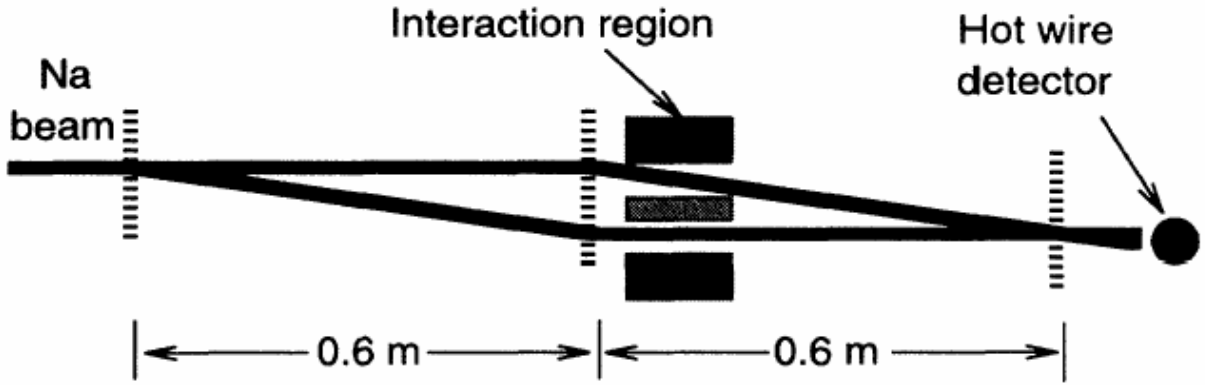


Figure 9 : Schéma du dispositif d'Ekstrom et collaborateurs. Les trois zones de traits verticaux, correspondent aux trois grilles de diffraction.

En effet, considérons un atome de masse m de vitesse moyenne v , et d'énergie initiale W . Dans un champ électrique F , son énergie potentielle $U(x)$ s'écrit :

$$U(x) = -\frac{\alpha}{2} F^2 \quad (\text{Eq.1-26})$$

La fonction d'onde de de Broglie $\psi(x)$ associé à cet atome est proportionnelle à $e^{i\int K(x)dx}$. $K(x)$ est le vecteur d'onde donné par :

$$K(x) = \left(\frac{1}{\hbar}\right) \sqrt{2m(W - U(x))} \quad (\text{Eq.1-27})$$

Pour $U(x) \ll W$, $K(x)$ se réduit à : $K_0 - \frac{U(x)}{\hbar v}$. Le déphasage $\Delta\phi(K)$ entre les deux chemins du jet est alors donné par :

$$\Delta\phi(K) = \int K(x)dx - \int K_0 dx \approx -\frac{1}{\hbar v} \int U(x)dx \quad (\text{Eq.1-28})$$

Finalement on trouve :

$$\Delta\phi_{Stark} = \frac{\alpha.F^2 l_{eff}}{2\hbar v} \quad (\text{Eq.1-29})$$

l_{eff} étant la longueur effective de la région du champ électrique.

Cette technique a été appliquée à un jet d'atomes de sodium, et le résultat de mesure de polarisabilité a pu fournir la valeur la plus précise actuellement pour cet atome : $\alpha = 24.11 \text{ \AA}^3$ [15], avec une précision de 0.3 %. Notons que c'est le seul élément, avec l'hydrogène pour lequel la polarisabilité électronique est connue avec une grande précision. Récemment la polarisabilité de l'atome de lithium a été mesurée avec cette technique par l'équipe de J.Vigué à Toulouse [16].

6- Méthode d'effet Stark en spectroscopie optique.

Cette méthode consiste à réaliser la spectroscopie résolue rotationnellement, sur des molécules plongées dans un champ électrique statique et uniforme. Dans un champ électrique l'énergie d'un niveau rotationnel est modifiée. En particulier, la dégénérescence entre les sous-niveaux Zeeman est levée [17].

Pour une molécule symétrique, le décalage d'énergie Stark, ΔW est donné par un calcul perturbatif et dans les limites d'un champ électrique faible, comme la somme d'un effet de premier ordre et de second ordre en F :

$$\Delta W = -\mu.F \frac{MK}{J(J+1)} + \frac{\mu^2 F^2}{2Bh} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{(2J-1)(2J+1)J^3} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\}$$

(Eq.1-30)

J, K, M sont les nombres quantiques désignant respectivement : le moment angulaire total de la molécule, sa projection suivant son axe principal et sa projection suivant un axe extérieur (l'axe du champ électrique). Pour des champs électriques inférieurs à quelques centaines de volts par cm, on peut négliger la contribution du second ordre en F . Ainsi les courbes ΔW en fonction de F sont linéaires, et la pente correspondante à chaque état permet de remonter au dipôle électrique.

De nombreux systèmes ont été étudiés soit par spectroscopie optique, soit par spectroscopie micro-ondes. Nous présentons ici des résultats récents obtenus pour un système similaire à ceux qui ont été étudiés durant mon travail de thèse. En 2001, Pratt et collaborateurs [18] ont

utilisé cette technique pour étudier l'aniline qui est une molécule faiblement asymétrique (benzène avec un hydrogène substitué par NH₂). Le principe de mesure consiste à exciter une transition rotationnelle donnée puis à étudier les fluorescences émises et leur évolution en fonction du champ électrique appliqué. L'analyse du déplacement des niveaux énergétiques permet de remonter à la valeur du dipôle électrique dans l'état fondamental S₀ et dans l'état excité S₁.

La figure 10 présente un exemple des résultats de l'expérience de D. Pratt. Il s'agit de l'évolution du déplacement des pics de transitions en fonction du champ électrique appliqué. Les notations utilisées pour identifier les transitions, sont : J, K_a, K_c . Ils désignent respectivement le moment angulaire total, sa projection suivant l'axe "a" de la molécule, sa projection suivant l'axe "c" de la molécule. Une transition rovibronique est alors définie comme : $|J'K'_aK'_c\rangle \leftarrow |J''K''_aK''_c\rangle$. Les trois pics les plus intenses obtenus à 0 V/cm, sont (de gauche à droite) : $|441\rangle \leftarrow |330\rangle$; $|440\rangle \leftarrow |331\rangle$; $|928\rangle \leftarrow |817\rangle$. Lorsque le champ électrique est appliqué, la dégénérescence des sous niveaux Zeeman est levée, et chaque pic se sépare en plusieurs transitions. A faible champ électrique, les deux premières transitions sont seules affectées, et à 1024 V/cm, le spectre est bien résolu (non présenté sur la figure 10). Les transitions $M' \leftarrow M''$ sont alors observées. La figure 11 montre les courbes du décalage Stark en fonction du champ électrique. Ceci pour les transitions $|440\rangle \leftarrow |331\rangle$ (4 courbes du haut) et $|441\rangle \leftarrow |330\rangle$ (4 courbes du bas), de $S_1 \leftarrow S_0$. On remarque la levée de dégénérescence due au champ électrique et les 8 transitions correspondantes $M' \leftarrow M''$ (pour $M_{\max} = J = 4$; et $\Delta M = \pm 1$). Comme c'est une molécule quasiment symétrique, l'équation (Eq.1-30) est applicable et on retrouve l'effet Stark de premier ordre pour les petites valeurs du champ électrique.

Notons que ce travail a permis de mesurer avec une très grande précision le dipôle électrique de l'aniline respectivement dans l'état fondamental S₀ : $\mu = 1.129 \pm 0.005$ D, et dans l'état excité S₁ : $\mu = 2.81 \pm 0.007$ D (erreur ~ 0.25 %).

Le seul inconvénient avec cette technique, est que lorsque le système étudié est complexe, il devient difficile de résoudre la structure rotationnelle pour laquelle l'effet Stark sera quasiment impossible à résoudre.

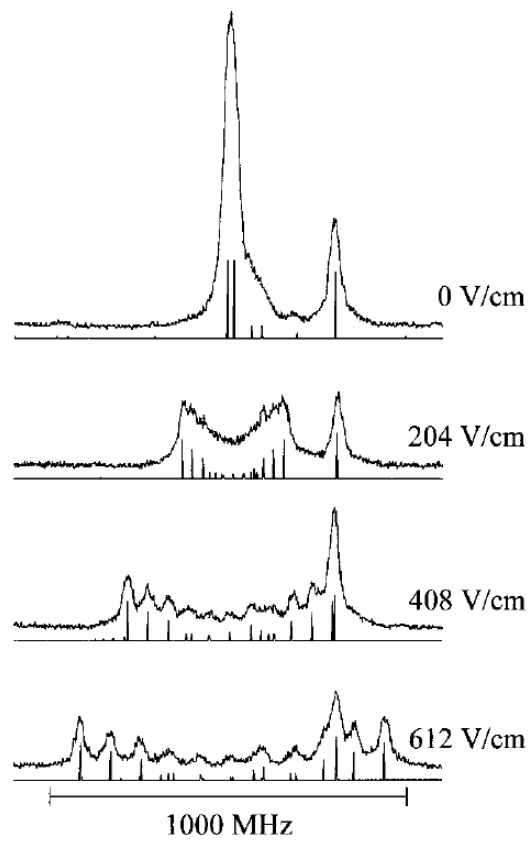


Figure 10 : Evolution des spectres des transitions rovibroniques $S_1 \leftarrow S_0$, enregistrées pour l'aniline pour différentes valeurs du champ électrique. Pour chaque valeur du champ, la courbe correspond au spectre expérimental et les bâtons correspondent aux transitions calculées. Les trois pics de transition principale, obtenus à 0 V/cm, sont (de gauche à droite) : $|441\rangle \leftarrow |330\rangle$; $|440\rangle \leftarrow |331\rangle$; $|928\rangle \leftarrow |817\rangle$

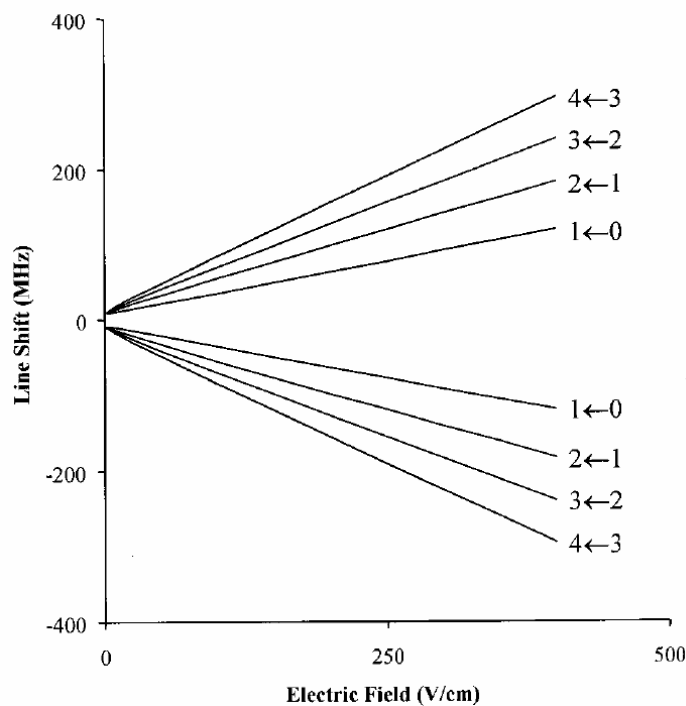


Figure 11 : Courbes de décalage Stark en fonction du champ électrique. Ceci pour les transitions $|440\rangle \leftarrow |331\rangle$ (4 courbes du haut) ; $|441\rangle \leftarrow |330\rangle$ (4 courbes du bas), de $S_1 \leftarrow S_0$. Les numéros indiqués définissent les 8 transitions $M' \leftarrow M''$.

c) Résumé et conclusion

Plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour mesurer le dipôle. Soit des mesures en phase gazeuse soit en cellule. L'avantage de la méthode développée au laboratoire (déflexion électrique) est de pouvoir être appliquée à **tout type de molécules**. On n'est limité ni par la réactivité de la molécule, ni par sa pression de vapeur saturante, problèmes rencontrés en cellule. La mesure ne nécessite pas de résoudre le spectre rotationnel de la molécule, ce qui permet de s'intéresser à des systèmes de grandes tailles. L'inconvénient est la relativement faible précision des mesures ($\sim 12\%$).

Bibliographie

- [1] J. H. VanVleck, Phys. Rev. **29**, 727 (1927).
- [2] K. D. Bonin and V. V. Kresin, *Electric-Dipole polarizability of atoms, molecules and clusters* (World Scientific, Singapore, 1997).
- [3] H. Sutter and R. H. Cole, J. Chem. Phys. **52**, 132 (1970).
- [4] C. Meyer and G. Morrison, J. Phys. Chem. **95**, 3860 (1991).
- [5] W. Gerlach and O. Stern, Ann. Phys. (Leipzig) **74**, 673 (1924).
- [6] H. Scheffers and J. Stark, Phys. Z. **35**, 625 (1934).
- [7] W. D. Hall and J. C. Zorn, Phys. Rev. A **10**, 1141 (1974).
- [8] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. deHeer, and W. A. Saunders, Phys. Rev. B **31**, 2539 (1985).
- [9] W. A. deHeer and P. Milani, Rev. Sci. Instrum. **62**, 670 (1991).
- [10] K. H. Kramer and R. B. Bernstein, J. Chem. Phys. **42**, 767 (1964).
- [11] R. Berg, L. Wharton, and W. Klemperer, J. Chem. Phys. **43**, 2416 (1965).
- [12] K. Imura, T. Kasai, and H. Ohoyama, J. Chem. Phys. **110**, 355 (1999).
- [13] B. Bederson, J. Eisinger, K. Rubin, and A. Salop, Rev. Sci. Instrum. **31**, 852 (1960).
- [14] R. W. Molof, H. L. Schwartz, T. M. Miller, and B. Bederson, Phys. Rev. A **10**, 1131 (1974).
- [15] C. R. Ekstrom, J. Schmiedmayer, M. S. Chapman, T.D.Hammond, and D. E. Pritchard, Phys. Rev. A **51**, 3883 (1995).
- [16] A. Miffre, M. Jacquey, M. Büchner, G. Tréneç, and J. Vigué, publication soumise.
- [17] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McCraw-Hill Book company, Toronto, 1955).
- [18] T. M. Korter, D. R. Borst, C. J. Butler, and D. W. Pratt, J. Am. Chem. Soc. **123**, 96 (2001).

Chapitre II

Interaction d'une molécule polaire avec un champ électrique

I. Introduction

On a vu dans le premier chapitre qu'une molécule de moment dipolaire $\vec{\mu}$, est soumise sous l'effet d'un champ électrique \vec{F} à une force moyenne $\langle f \rangle$:

$$\langle f \rangle = \langle \mu_z \rangle \nabla F_z \quad (\text{Eq.2-1})$$

Le calcul exact de cette force est nécessaire pour simuler la déflexion électrique du jet, et pouvoir déduire des profils expérimentaux une valeur du dipôle électrique. L'effet observé et le calcul de cette force dépendent des couplages entre les mouvements de rotation et les mouvements vibrationnels et électroniques.

1- Lorsque le terme rotationnel de l'hamiltonien peut être séparé des termes vibrationnels et électroniques, la molécule est considérée comme un rotateur rigide dans un champ électrique. L'hamiltonien dans ce cas s'écrit comme :

$$H = H_{rot} - \vec{\mu} \vec{F} \quad (\text{Eq.2-2})$$

Une approche classique et une approche quantique ont été développées dans l'équipe pour calculer le mouvement correspondant à cet hamiltonien et la moyenne de la force $\langle f \rangle$ pour en déduire le dipôle $\vec{\mu}$.

2- Lorsque les mouvements de rotation et de vibration sont fortement couplés, on fait appel à la physique statistique : on tend vers une polarisation d'orientation, où la valeur moyenne du moment dipolaire est calculée par la moyenne canonique obtenue pour un ensemble de molécules à l'équilibre thermodynamique :

$$\langle \mu \rangle = \left(\frac{\mu_0^2}{3k_B T} + \alpha \right) F \quad (\text{Eq.2-3})$$

3- le cas intermédiaire pour lequel nous n'avons pas d'approche générale sera discuté dans le chapitre V. Le but de ce chapitre est de montrer comment on calcule $\langle f \rangle$ dans les deux cas extrêmes 1 et 2.

II. Régime linéaire

a) Résolution dans le cas particulier d'un ensemble de dipôles en équilibre avec un réservoir à température T

1- Champ extérieur nul

Considérons un ensemble de dipôles $\vec{\mu}$ à l'équilibre thermodynamique, dans un milieu dilué. L'orientation statistique des dipôles conduit à une polarisation d'orientation, qui est décrite par le modèle de Debye [1] et par la théorie de Langevin dans le cas du paramagnétisme [2].

La fonction de partition initiale (sans champ électrique) s'écrit :

$$Z_0 = \sum_{\text{états}} e^{-\beta H_0} \quad (\text{Eq.2-4})$$

H_0 est l'hamiltonien pour une molécule sans champ électrique, β est égale à $\frac{1}{k_B T}$. La valeur moyenne d'une composante du dipôle suivant un axe i ($i = x, y, z$), en absence d'un champ électrique extérieur :

$$\langle \mu_i \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_{\text{états}} \mu_i e^{-\beta H_0} = 0 \quad (\text{Eq.2-5})$$

Ceci pour les raisons de symétries. Par contre la valeur moyenne du carré d'une composante de dipôle est non nulle et est donnée par :

$$\langle \mu_i^2 \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \sum_{\text{états}} \mu_i^2 e^{-\beta H_0} = \frac{1}{3} \langle \mu^2 \rangle, \text{ pour } (i = x, y, z) \quad (\text{Eq.2-6})$$

2- Champ extérieur non nul

En appliquant au système précédent un champ électrique \vec{F} (supposé dirigé vers l'axe z), la nouvelle fonction de partition s'écrit :

$$Z_F = \sum_{\text{états}} e^{-\beta(H_0 - \vec{\mu}\vec{F})} \quad (\text{Eq.2-7})$$

Par symétrie autour de l'axe z du champ électrique, $\langle \mu_i \rangle_F = 0$ (pour $i = x, y$). Par contre la valeur moyenne de la composante du dipôle suivant l'axe z est cette fois non nulle, car les dipôles s'orientent statistiquement dans l'axe du champ.

$$\langle \mu_z \rangle_F = \frac{1}{Z_F} \sum_{\text{états}} \mu_z e^{-\beta(H_0 - \bar{\mu}F)} \quad (\text{Eq.2-8})$$

Pour des valeurs de champ électrique satisfaisant $\beta \cdot \mu F \ll 1$, on peut écrire :

$$\langle \mu_z \rangle_F \approx \frac{\sum_{\text{états}} \mu_z e^{-\beta H_0} + \beta F \sum_{\text{états}} \mu_z^2 e^{-\beta H_0}}{\sum_{\text{états}} e^{-\beta H_0} + \beta F \sum_{\text{états}} \mu_z e^{-\beta H_0}} = \frac{\langle \mu_z \rangle_0 + \beta F \langle \mu_z^2 \rangle_0}{1 + \beta F \langle \mu_z \rangle_0} \quad (\text{Eq.2-9})$$

$$\langle \mu_z \rangle_F \approx \left(\langle \mu_z \rangle_0 + \beta F \langle \mu_z^2 \rangle_0 \right) \times \left(1 - \beta F \langle \mu_z \rangle_0 \right) \approx \langle \mu_z \rangle_0 + \beta F \langle \mu_z^2 \rangle_0 - \beta F \langle \mu_z \rangle_0^2 \quad (\text{Eq.2-10})$$

Comme $\langle \mu_z \rangle_0 = 0$, on peut donc définir la susceptibilité électrique linéaire par molécule :

$$\chi = \frac{\langle \mu_z \rangle_F}{F} = \frac{\langle \mu_z^2 \rangle_0}{k_B T} = \frac{\langle \mu^2 \rangle_0}{3k_B T} \quad (\text{Eq.2-11})$$

A cette dernière expression, il faut également ajouter le terme de la polarisabilité électronique statique du système.

$$\chi = \alpha + \frac{\langle \mu^2 \rangle_0}{3k_B T} \quad (\text{Eq.2-12})$$

Pour une molécule dans un jet traversant un champ électrique on peut utiliser ce calcul en supposant que :

- 1- La validité du théorème ergodique c'est-à-dire la moyenne temporelle (pour les temps longs) est égale à la moyenne d'ensemble.
- 2- Le nombre de degrés de liberté de vibration est grand devant celui de rotation et le couplage entre vibration et rotation est suffisant pour considérer les degrés de vibrations comme un réservoir d'énergie à la température T .

Dans ce cas, toutes les molécules soumises au champ électrique subissent la même force. On observe alors une déflexion globale du jet dans le sens des champs forts. Cette formule a été utilisée dès 1990 par Farley et McClelland dans le cas de molécules très chaudes avec un grand nombre de degrés de vibration peuplés [3]. Nous l'avons également utilisé dans le cas de molécules très flexibles à température ambiante de 300 K [4].

b) Cas général : théorie de la réponse linéaire (formalisme de Liouville)

Dans ce paragraphe nous donnons une démonstration plus générale de l'équation (2-11), qui en particulier requiert une distribution canonique des états avant l'entrée dans le champ électrique, mais pas nécessairement un couplage avec un réservoir dans le champ.

Tout d'abord définissons quelques notations : Soit $q(t)$ et $p(t)$ les coordonnées d'espaces et d'impulsions qui décrivent l'état du système à l'instant t . $p = p(0)$ et $q = q(0)$ sont les coordonnées au temps initial $t = 0$. $p(t)$ et $q(t)$ sont liées à $p(0)$ et à $q(0)$ par les équations du mouvement du système. Un opérateur A à $t = 0$ se note $A(p, q) \equiv A(0)$. A un temps t on note $A(p, q; t) \equiv A(t)$.

Considérons le cas général, où un système est à l'équilibre à $t = 0$. Pour $t > 0$, on applique un champ externe $f(t)$ ce qui fait ajouter un terme additionnel H_{ext} à l'hamiltonien initial :

$$H = H_0 + H_{ext} = H_0 - Af(t) \quad (\text{Eq.2-13})$$

Où $A = A(p, q)$ est une fonction définie dans l'espace des phases. On calcule la réponse sur l'observable $B(p, q)$:

$$\langle B \rangle(t) = \int_0^{\infty} dt' \phi(t-t') f(t') \quad (\text{Eq.2-14})$$

La fonction $\phi(t-t')$ est appelée fonction d'effet retard. Elle caractérise le fait qu'il peut y avoir un délai entre le champ et la réponse induite par ce champ.

Dans notre cas, $B \equiv A \equiv \mu_z$ et $f(t) \equiv F$. La susceptibilité $\chi(\omega)$ est définie telle que :

$$\langle B \rangle(\omega) = \chi(\omega)f(\omega) \quad (\text{Eq.2-15})$$

$f(\omega)$ est la transformée de Fourier de $f(t)$. En passant à la forme intégrale, et en utilisant les propriétés de la transformation, on obtient :

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t} \phi(t) \quad (\text{Eq.2-16})$$

Le calcul de la fonction de retard et de $\chi(0)$ sont données dans la suite de ce paragraphe. Une démonstration classique est donnée, la démonstration quantique est similaire [5]. On appelle $g(p, q, t)$ la fonction de distribution de l'espace de phase :

$$\langle B \rangle(t) = \int dpdq B(p, q)g(p, q, t) \quad (\text{Eq.2-17})$$

Pour les faibles champs électriques, la fonction g peut être écrite comme somme d'une partie initiale et d'une partie perturbée :

$$g(t) = g_0 + \Delta g(t) \quad (\text{Eq.2-18})$$

L'équation de Liouville permet de décrire l'évolution temporelle de g :

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \{H, g\} \quad (\text{Eq.2-19})$$

où $\{H, g\}$ est le crochet de poisson associé à H et g et qui est défini par [6] :

$$\{H, g\} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial p_k} \frac{\partial g}{\partial q_k} - \frac{\partial H}{\partial q_k} \frac{\partial g}{\partial p_k} \right) \quad (\text{Eq.2-20})$$

Et utilisant les équations (2-13) et (2-19), on obtient en se limitant aux termes du premier ordre :

$$\frac{\partial \Delta g(t)}{\partial t} = \{H_0, \Delta g(t)\} - f(t)\{A, g_0\} \quad (\text{Eq.2-21})$$

Les équations qui vont suivre (2-22 à 2-29) établissent un certain nombre d'égalités qui seront utilisées par la suite. Introduisons l'opérateur de Liouville :

$$\ell \Psi = i\{H, \Psi\} \quad (\text{Eq.2-22})$$

L'équation de Liouville devient :

$$\frac{\partial g}{\partial t} = -i\ell g \quad (\text{Eq.2-23})$$

dont la solution est :

$$g(p, q, t) = e^{-i\ell t} g(p, q, 0) \quad (\text{Eq.2-24})$$

L'équation de mouvement d'une observable $\alpha(p, q)$ qui ne dépend pas explicitement du temps ($\frac{\partial \alpha}{\partial t} = 0$), peut s'écrire en fonction des crochets de poisson [6] ou de l'opérateur de Liouville :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\partial \alpha}{\partial t} - \{H, \alpha\} = -\{H, \alpha\} = i\ell \alpha \quad (\text{Eq.2-25})$$

La solution de cette dernière équation est :

$$\alpha(t) = e^{i\ell t} \alpha(0) \quad (\text{Eq.2-26})$$

En tenant compte de cette solution avec celle de Liouville (Eq.2-24), et du poids statistique donnée par g , la valeur attendue de $\alpha(p, q)$:

$$\langle \alpha(0) | g(t) \rangle = \int \dots \int dp dq \alpha(p, q) g(p, q, t) = \langle \alpha | e^{-i\ell t} g(0) \rangle \quad (\text{Eq.2-27})$$

$$= \langle e^{i\ell t} \alpha | g(0) \rangle \quad (\text{Eq.2-28})$$

$$= \langle \alpha(t) | g(0) \rangle \quad (\text{Eq.2-29})$$

En passant de l'équation (2-27) vers (2-28), on a utilisé le fait que l'opérateur $\pm it\ell$ est unitaire [5]. Avec l'opérateur de Liouville l'équation (2-21) s'écrit :

$$\frac{\partial \Delta g(t)}{\partial t} = -\ell_0 i \Delta g(t) - f(t) \{A, g\} \quad (\text{Eq.2-30})$$

Cette équation peut être résolue comme une équation différentielle linéaire de premier ordre. La forme intégrée est :

$$\Delta g(t) = -\int_0^t e^{i(t'-t)\ell_0} \{A, g_0\} f(t') dt' \quad (\text{Eq.2-31})$$

La valeur attendue de $B(p, q)$ d'après le résultat (2-29) est donnée par :

$$\langle B \rangle(t) = \langle B(p, q; t) | g(0) \rangle = \langle B | g(t) \rangle = \langle B | g_0 \rangle + \langle B | \Delta g(t) \rangle \quad (\text{Eq.2-32})$$

On peut toujours supposer que B est nulle avant l'application du champ extérieur, alors on obtient en utilisant (2-31) :

$$\langle B \rangle(t) = \langle B | \Delta g \rangle = -\int_0^t dt' \int \dots \int dpdq B(p, q) e^{i(t'-t)\ell_0} \{A(t'), g_0(t')\} f(t') \quad (\text{Eq.2-33})$$

$$= -\int_0^t dt' \int \dots \int dpdq e^{-i(t'-t)\ell_0} B \{A(t'), g_0(t')\} f(t') \quad (\text{Eq.2-34})$$

$$= -\int_0^t dt' f(t') \int \dots \int dpdq \{A(t'), g_0(t')\} B(t-t') \quad (\text{Eq.2-35})$$

Pour passer de (2-33) à (2-34) on a utilisé la propriété que l'opérateur $\pm it\ell$ est unitaire. La dernière intégrale est obtenue en utilisant le résultat de (2-26) :

$$e^{it\ell} B(0) = B(t) \quad (\text{Eq.2-36})$$

En comparant le résultat de (2-35) avec celui de l'équation (2-14), on obtient :

$$\phi(t) = \int \dots \int dpdq \{g_0, A(0)\} B(t) \quad (\text{Eq.2-37})$$

$$= \int \dots \int dpdq g_0 \{A(0), B(t)\} \quad (\text{Eq.2-38})$$

$$= \langle \{A(0), B(t)\} \rangle \quad (\text{Eq.2-39})$$

En passant de (2-37) à (2-38) on a utilisé l'intégration par parties. Si la distribution g_0 est

canonique : $g_0 = \frac{e^{-\beta H_0}}{\int \dots \int e^{-\beta H_0} dpdq}$ alors l'équation (2-25) montre que :

$$\{g_0, A\} = -\beta g_0 \frac{\partial H_0}{\partial q} \frac{\partial A}{\partial p} + \beta g_0 \frac{\partial H_0}{\partial p} \frac{\partial A}{\partial q} = -\beta g_0 \{H_0, A\} = \beta g_0 \dot{A} \quad (\text{Eq.2-40})$$

$$\{g_0, A\} = \beta \dot{A} g_0 \quad (\text{Eq.2-41})$$

D'où $\phi(t)$ peut s'écrire comme :

$$\phi(t) = \beta \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle \quad (\text{Eq.2-42})$$

Ajoutons la condition stationnaire :

$$\langle A(0) B(t) \rangle = \langle A(s) B(t+s) \rangle \quad (\text{Eq.2-43})$$

et calculons la dérivée :

$$\frac{d}{ds} \langle A(s) B(t+s) \rangle = \langle \dot{A}(s) B(t+s) \rangle + \langle A(s) \dot{B}(t+s) \rangle \quad (\text{Eq.2-44})$$

$$= \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle + \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle = 0 \quad (\text{Eq.2-45})$$

D'où :

$$\phi(t) = -\beta \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle \quad (\text{Eq.2-46})$$

La susceptibilité s'écrit :

$$\chi(0) = \int_0^{\infty} dt \phi(t) = -\beta \int_0^{\infty} dt \frac{d}{dt} \langle A(0)B(t) \rangle = -\beta \left[\langle A(0)B(t) \rangle \right]_0^{\infty} = \beta \langle A(0)B(0) \rangle \quad (\text{Eq.2-47})$$

Ceci est vrai si

$$\langle A(0)B(\infty) \rangle \rightarrow 0 \quad (\text{Eq.2-48})$$

Dans le cas où il s'agit du dipôle électrique on remplace A et B par μ_z , on retrouve la formule (Eq.2-12) (après avoir rajouté le terme de polarisabilité électronique).

En résumé, en supposant :

- i) qu'initialement le jet se thermalise à la température T dans la buse.
- ii) que la fonction d'autocorrélation du dipôle tende vers zéro pendant la traversée du jet dans le déflécteur :

$\langle \mu_z(0)\mu_z(t) \rangle_{t > \text{quelques } \mu s} \rightarrow 0$. On a

$$\langle \mu_z \rangle_{F,T} = \left(\alpha + \frac{1}{3k_B T} \langle \mu^2 \rangle_{F=0,T} \right) F \quad (\text{Eq.2-49})$$

En passant par le déflécteur, le jet est globalement dévié. La force moyenne est donnée par :

$$\langle f \rangle = \langle \mu_z \rangle_{F,T} \nabla F_z = \chi F \nabla F \quad (\text{Eq.2-50})$$

III. Approche classique du rotateur rigide

a) Mouvement de rotation d'un corps solide

1- Moments d'inertie et classifications

Considérons un système de masses m_i dans le repère cartésien (x, y, z) , lié à la molécule.

Un rotateur est supposé rigide si à tout moment les masses ponctuelles ont la même vitesse angulaire ω_i suivant un axe quelconque. On peut alors écrire la relation matricielle liant le moment angulaire total et la vitesse angulaire :

$$J = \tilde{I} \cdot \omega \quad (\text{Eq.2-51})$$

ou

$$\begin{pmatrix} J_x \\ J_y \\ J_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \omega_x \\ \omega_y \\ \omega_z \end{pmatrix} \quad (\text{Eq.2-52})$$

Les éléments du tenseur d'inertie sont définis par :

$$I_{jj} = \sum_i m_i (r_i^2 - r_{ij}^2) ; I_{jk} = I_{kj} = -\sum_i m_i r_{ij} r_{ik} \quad (\text{Eq.2-53})$$

Ce tenseur est symétrique et réel, donc il existe une transformation vers un repère où on peut diagonaliser le tenseur. Soient I_{aa} , I_{bb} , I_{cc} les valeurs propres du tenseur d'inertie, et qui sont les trois moments d'inertie suivant les axes principaux liés au système. On classe les rotateurs rigides selon ces principaux moments d'inertie :

Pour $I_{aa} = 0$; $I_{bb} = I_{cc}$, il s'agit d'une toupie linéaire

Pour $I_{aa} < I_{bb} = I_{cc}$, toupie symétrique de type "oblongue" (prolate)

Pour $I_{aa} = I_{bb} < I_{cc}$, toupie symétrique de type "aplatie" (oblate)

Pour $I_{aa} = I_{bb} = I_{cc}$, toupie sphérique

Pour $I_{aa} < I_{bb} < I_{cc}$, toupie asymétrique

L'énergie cinétique (dans le repère centre de masse) est donnée par :

$$T = \frac{1}{2} (\omega_a^2 I_{aa} + \omega_b^2 I_{bb} + \omega_c^2 I_{cc}) = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_c^2}{2I_{cc}} \quad (\text{Eq.2-54})$$

2- Description du mouvement (angles d'Euler)

Les angles d'Euler θ , ϕ , ψ décrivent la position du trièdre orthogonal x, y, z (ou a, b, c) lié au rotateur rigide en mouvement de rotation par rapport à un repère fixe dans l'espace X, Y, Z. La détermination du mouvement du rotateur est obtenue en connaissant l'évolution de ces angles dans le temps. Les trois vitesses angulaires suivant les axes liés au rotateur peuvent être exprimées en fonction des angles d'Euler et de leurs dérivées :

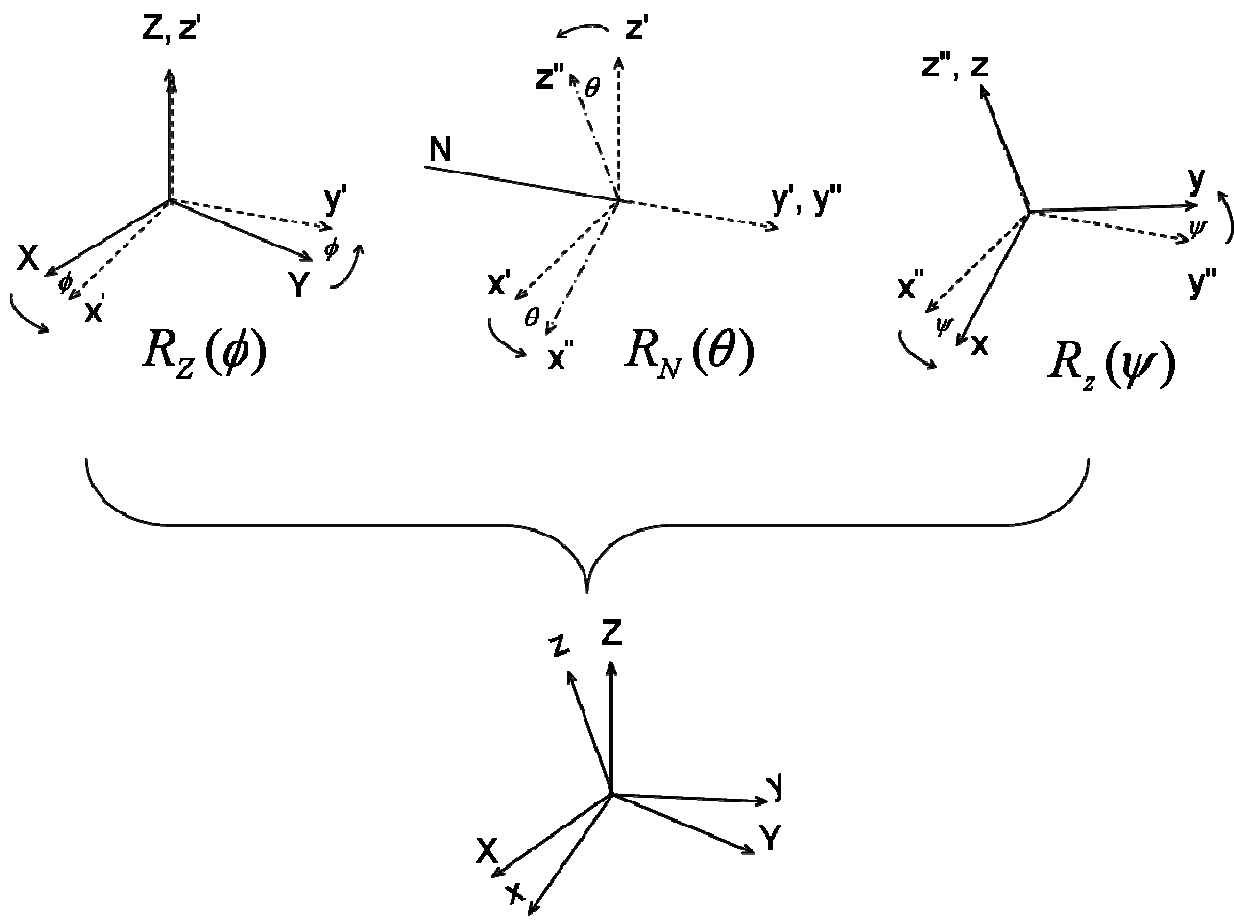


Figure 1 : Schéma des trois rotations d'Euler (angles) qui permettent de définir le repère x, y, z à partir du repère initial fixé au laboratoire X, Y, Z .

$$\omega_x = \omega_{aa} = -\dot{\phi} \sin \theta \cos \psi + \dot{\theta} \sin \psi \tag{Eq.2-55}$$

$$\omega_y = \omega_{bb} = \dot{\phi} \sin \theta \sin \psi + \dot{\theta} \cos \psi \tag{Eq.2-56}$$

$$\omega_z = \omega_{cc} = \dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi} \tag{Eq.2-57}$$

La figure 1, présente la définition de ces trois angles d' Euler qui permettent de passer du repère X, Y, Z au repère x, y, z . Il s'agit d'une première rotation $R_Z(\phi)$ du repère X, Y, Z , (autour de Z) permettant de définir x', y', z' . Ensuite une rotation $R_N(\theta)$ de ce nouveau repère permet de définir x'', y'', z'' . Finalement une rotation $R_z(\psi)$ permet de définir le repère x, y, z lié au système.

Avec les vitesses angulaires écrites en fonction des angles d'Euler, on peut réécrire l'équation d'énergie (2-54). Pour simplifier, on considère le cas de la toupie symétrique : $I_x = I_y \neq I_z$ (a, b, c correspondent respectivement à x, y, z). D'où l'expression :

$$T = \frac{1}{2}I_x(\dot{\phi}^2 \sin^2 \theta + \dot{\theta}^2) + \frac{1}{2}I_z(\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi})^2 \quad (\text{Eq.2-58})$$

3- Mouvement dans un champ électrique

Considérons une toupie symétrique polaire de moment dipolaire μ , soumise à un champ électrique F . Dans ce cas il est possible d'obtenir une expression analytique pour $\langle \mu \rangle$ et la déflexion électrique pourra alors être simulée. Le lagrangien de ce système est similaire à celui d'un corps rigide dans un champ gravitationnel. On remplace le potentiel V par celui dû au champ électrique :

$$V = -\mu F \cos \theta \quad (\text{Eq.2-59})$$

Avec l'énergie cinétique (Eq.2-58) le lagrangien s'écrit :

$$L = T - V = \frac{1}{2}I_x(\dot{\phi}^2 \sin^2 \theta + \dot{\theta}^2) + \frac{1}{2}I_z(\dot{\phi} \cos \theta + \dot{\psi})^2 + \mu F \cos \theta \quad (\text{Eq.2-60})$$

Introduisons les moments conjugués :

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I_x \dot{\theta} \quad (\text{Eq.2-61})$$

$$p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = (I_x \sin^2 \theta + I_z \cos^2 \theta) \dot{\phi} + I_z \dot{\psi} \cos \theta = I_x b \quad (\text{Eq.2-62})$$

$$p_\psi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\psi}} = I_z (\dot{\psi} + \dot{\phi} \cos \theta) = I_x a \quad (\text{Eq.2-63})$$

a et b sont constantes comme ϕ et ψ sont des coordonnées cycliques du mouvement

($\frac{\partial L}{\partial \phi} = \frac{\partial L}{\partial \psi} = 0$). Avec ces paramètres l'énergie totale s'écrit :

$$E = T + V = \frac{I_x}{2} \dot{\theta}^2 + \frac{I_x}{2} \frac{(b - a \cos \theta)^2}{\sin^2 \theta} + \frac{1}{2} \frac{I_x}{I_z} a^2 - \mu F \cos \theta \quad (\text{Eq.2-64})$$

En introduisons les changements de variables : $u = -\cos \theta$, $\beta = 2 \left(\frac{E}{I_x} - \frac{1}{2} \frac{I_x}{I_z} a^2 \right)$, $\alpha = \frac{2\mu F}{I_x}$,

l'équation (2-64) devient :

$$\left(\frac{du}{dt} \right)^2 = (\beta - \alpha u)(1 - u^2) - (b + au)^2 = h(u) \quad (\text{Eq.2-65})$$

Pour résoudre cette dernière équation et déterminer l'énergie de la molécule dans le champ électrique, on suppose que la molécule pénètre adiabatiquement dans le champ, l'énergie n'est pas conservée mais on peut utiliser les invariants adiabatiques [6, 7]. Soient ces invariants :

$$I_\phi = \oint p_\phi d\phi ; I_\psi = \oint p_\psi d\psi ; I_\theta = \oint p_\theta d\theta \quad (\text{Eq.2-66})$$

L'énergie dans le champ est alors obtenue en résolvant $I_\theta = I_\theta(F = 0)$. Une fois l'énergie déterminée, la force moyenne subie par la molécule est :

$$f = \mu \langle \cos \theta \rangle \nabla F = -\mu \langle u \rangle \nabla F \quad (\text{Eq.2-67})$$

Pour des champs faibles, $\frac{\mu F}{k_B T} \ll 1$, la force est proportionnelle au premier ordre du champ électrique, ce qui correspond à une force due à l'orientation initiale de la molécule, les profils de déflexion du jet moléculaire seront alors étalés symétriquement (ce qui est confirmé expérimentalement [8]). Par contre pour les grandes valeurs du champ, une orientation des molécules dans la direction du champ est produite, ce qui entraîne une asymétrie des profils du jet.

Ce calcul est utilisable pour une toupie symétrique et pour une molécule linéaire. Par contre lorsqu'il s'agit d'une toupie asymétrique, a n'est plus une constante de mouvement (analogie avec la mécanique quantique ou K n'est plus un bon nombre quantique). Les équations de mouvement ne sont plus résolubles analytiquement. Pour cela une approche quantique est développée dans l'équipe pour déterminer l'énergie du système et les trajectoires obtenues en présence du champ électrique.

IV. Approche quantique du rotateur rigide

a) Toupie symétrique en absence de champ électrique

Les niveaux d'énergie d'un rotateur rigide sont obtenus en résolvant l'équation de Schrödinger :

$$H_{rot} \Psi_{JKM}(\phi, \theta, \psi) = E \Psi_{JKM}(\phi, \theta, \psi) \quad (\text{Eq.2-68})$$

L'hamiltonien de rotation d'une molécule de type "aplatie" (oblate) est donné par :

$$H_{rot} = \frac{J_a^2}{2I_{aa}} + \frac{J_b^2}{2I_{bb}} + \frac{J_c^2}{2I_{cc}} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 = AJ^2 + (C - A)J_z^2 \quad (\text{Eq.2-69})$$

A ; B ; C sont les constantes rotationnelles données par :

$$A = \frac{\hbar^2}{2I_{aa}}; \quad B = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}}; \quad C = \frac{\hbar^2}{2I_{cc}} \quad (\text{Eq.2-70})$$

Les axes (a , b , c) sont ici identifiés à (x , y , z). Les fonctions propres d'états sont [9] :

$$|JKM\rangle = \left[\frac{2J+1}{8\pi^2} \right]^{\frac{1}{2}} D_{MK}^{J*}(\phi, \theta, \psi) \quad (\text{Eq.2-71})$$

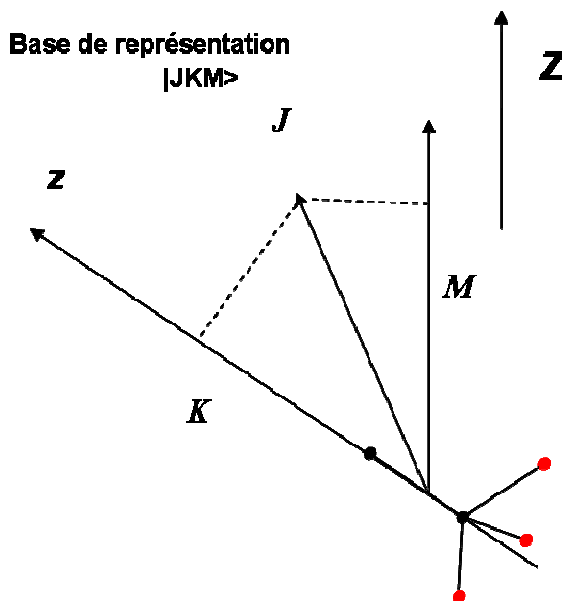


Figure 2 : Schéma de représentation d'une toupie symétrique dans la base $|JKM\rangle$

Où $D_{MK}^{J^*}$ un élément de la matrice de rotation $(2J+1) \times (2J+1)$ [9]. Les valeurs propres d'énergie sont données par :

$$E = AJ(J+1) + (C-A)K^2 \quad (\text{Eq.2-72})$$

Par analogie, l'énergie de la toupie symétrique de type "oblongue" est donnée par :

$$E = CJ(J+1) + (A-C)K^2 \quad (\text{Eq.2-73})$$

Pour chaque niveau (J, K) il y a $2J+1$ valeurs possibles de M ($-J, \dots, +J$) qui ont la même énergie. De plus les niveaux $+K$ et $-K$ sont dégénérés. Ce qui fait en total une dégénérescence égale à $2(2J+1)$ pour un niveau JK donné. Pour une molécule linéaire c'est un cas particulier de la toupie symétrique où $K=0$.

b) Toupie asymétrique en absence de champ électrique

Pour ces molécules, les trois constantes de rotation A, B, C sont différentes deux à deux. Il est utile d'introduire le paramètre d'asymétrie de Ray [10] :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (\text{Eq.2-74})$$

Ce paramètre tend vers 1 pour le cas limite de la toupie "aplatie" et vers -1 pour le cas "oblongue". Pour les toupies symétriques les bons nombres quantiques rotationnels correspondent à : l'opérateur du moment angulaire total J , sa projection M suivant un axe de quantification dans un espace fixe et la projection K du moment angulaire suivant un axe lié à la toupie. Pour la toupie asymétrique, K n'est plus un bon nombre quantique. On introduit un pseudo nombre quantique τ qui varie de $-J$ à $+J$ et correspond à l'ordre des niveaux d'énergie dans le sous espace J . Les fonctions d'onde de la toupie asymétrique sont notées $|J_\tau M\rangle$. On peut les développer dans la base des fonctions d'ondes $|JKM\rangle$ correspondant à une toupie symétrique. Pour déterminer ces fonctions d'onde et l'énergie des niveaux, on diagonalise la matrice de l'hamiltonien de rotation écrite dans la base $|JKM\rangle$, dans le sous espace JM :

$$\left| H_{K'K}^{JM} - E\delta_{K'K} \right| = 0 \quad (\text{Eq.2-75})$$

Où l'élément matriciel $H_{K'K}^{JM}$ est donné par :

$$H_{K'K}^{JM} = \langle JK'M | H_{rot} | JKM \rangle \quad (\text{Eq.2-76})$$

Pour calculer cet élément, où un opérateur J^2 figure dans H_{rot} , il faut calculer au début $\langle JK'M | J_x^2 | JKM \rangle$ et $\langle JK'M | J_z^2 | JKM \rangle$. On trouve les éléments non nuls [9] :

1- éléments diagonaux :

$$\langle JKM | J_x^2 | JKM \rangle = \langle JKM | J_y^2 | JKM \rangle = \frac{1}{2} [J(J+1) - K^2] \quad \text{et} \quad \langle JKM | J_z^2 | JKM \rangle = K^2.$$

2- éléments non diagonaux : $\langle JKM | J_x^2 | JK \pm 2 M \rangle = -\langle JKM | J_y^2 | JK \pm 2 M \rangle$

$$= \frac{1}{4} [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}}$$

En travaillant dans la base de "oblongue" : (x, y, z) correspond à (b, c, a), les éléments matriciels de l'hamiltonien s'écrivent :

$$\langle JKM | H_{rot} | JKM \rangle = \frac{B+C}{2} [J(J+1) - K^2] + AK^2 \quad (\text{Eq.2-77})$$

$$\langle JKM | H_{rot} | JK \pm 2 M \rangle = \frac{C-B}{4} [J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)]^{\frac{1}{2}} \times [J(J+1) - K(K \pm 1)]^{\frac{1}{2}}$$

$$(\text{Eq.2-78})$$

On donne ci-dessous un exemple d'application pour $J = 1$. K prend les valeurs $-1, 0, 1$. On doit résoudre l'équation caractéristique de la matrice 3×3 :

$$\begin{vmatrix} H_{-1,-1} - E & H_{-1,0} & H_{-1,1} \\ H_{0,-1} & H_{0,0} - E & H_{0,1} \\ H_{1,-1} & H_{1,0} & H_{1,1} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{Eq.2-79})$$

En utilisant les équations (2-77 et 2-78) on obtient :

$$\begin{vmatrix} \frac{1}{2}(2A+C+B)-E & 0 & \frac{1}{2}(C-B) \\ 0 & (C+B)-E & 0 \\ \frac{1}{2}(C-B) & 0 & \frac{1}{2}(2A+C+B)-E \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{Eq.2-80})$$

$$\Rightarrow (C+B-E)(A+C-E)(A+B-E) = 0 \quad (\text{Eq.2-81})$$

Les énergies propres sont respectivement : $C+B$, $A+C$, et $A+B$ pour les états 1_{01} ; 1_{11} ; 1_{10} .

La figure 3 montre l'évolution des niveaux d'énergies en passant du cas de la toupie symétrique "oblongue" ($\kappa = -1$) au cas de la toupie "aplatie" ($\kappa = 1$). Les niveaux d'énergies ont été obtenus en diagonalisant les blocs $J = 0 ; 1 ; 2$. Les trois bâtonnets verticaux correspondent à l'exemple de trois molécules à symétrie différente. Il s'agit d'un benzène disubstitué par un cyanure CN et un NH₂, où la position de l'amine passe de la position la plus symétrique (*para*-aminobenzonitrile) vers la position très asymétrique *ortho* (cf. glossaire en fin de thèse). Ces molécules sont celles choisies durant ma thèse comme systèmes modèles pour étudier l'effet de la symétrie sur la déflexion moléculaire (cf. chapitre V).

La figure 4 montre un exemple des niveaux d'énergies calculés pour la molécule la plus symétrique de cette famille : *para*-aminobenzonitrile ($\kappa = -0.93$). On remarque contrairement au cas de la toupie symétrique, une levée de dégénérescence entre les sous-niveaux $+K$ et $-K$. Pour les grandes valeurs de K et faible valeur de J cette levée de dégénérescence est faible. Le comportement de la toupie en champ électrique sera alors proche de celle d'une toupie symétrique.

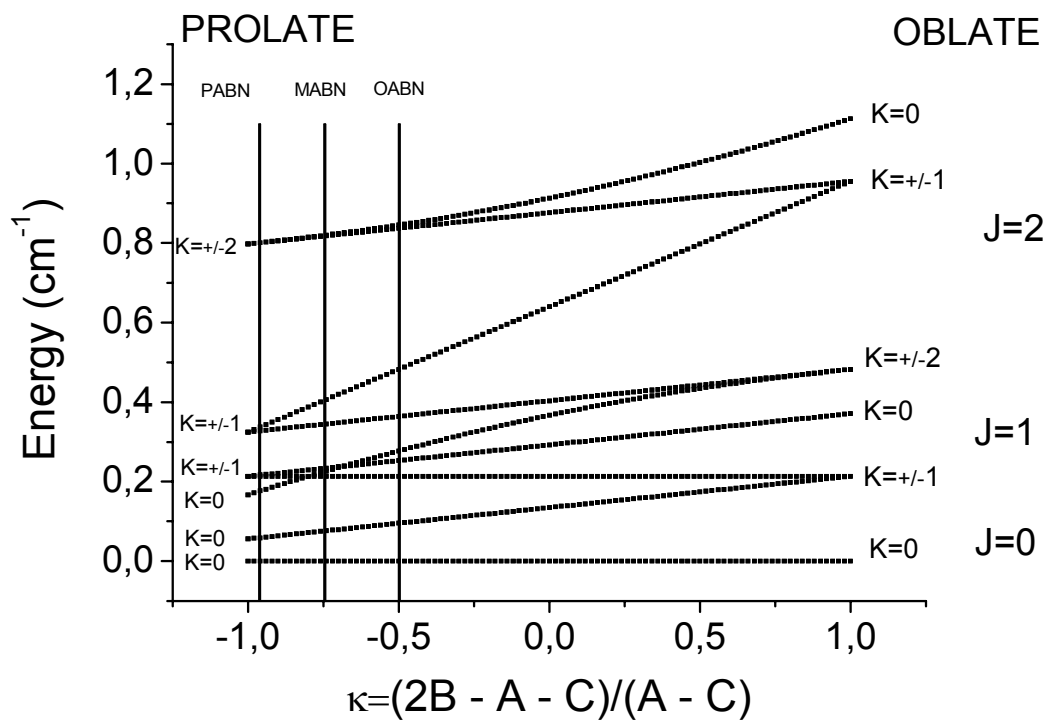


Figure 3 : Evolution des niveaux d'énergies pour une toupie asymétrique sans champ électrique, en fonction du paramètre d'asymétrie κ . Les bâtonnets représentent le cas des trois isomères d'aminobenzonitrile (voir chapitre V).

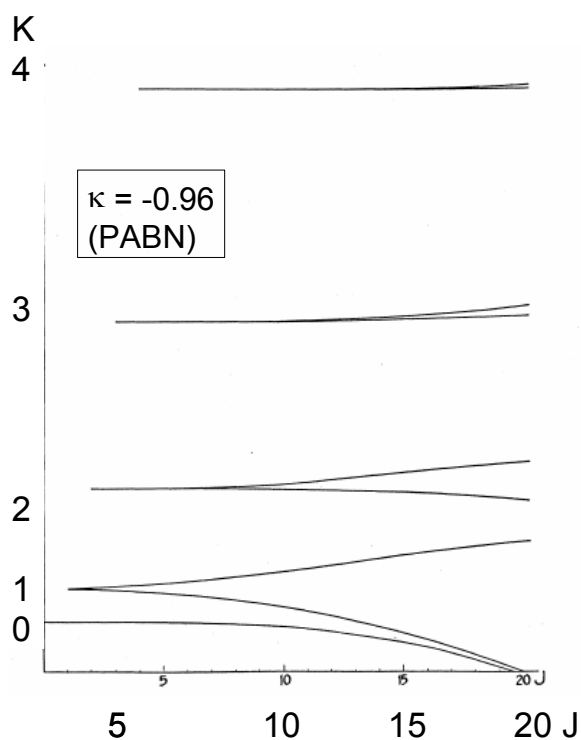


Figure 4 : Exemple des niveaux énergétiques de la molécule faiblement asymétrique PABN. On remarque la levée de la dégénérescence entre $+K$ et $-K$ et la différence d'énergie $|E_{+K} - E_{-K}|$, qui s'accroît avec les grandes valeurs de J .

c) Rotateur rigide en présence d'un champ électrique statique : effet Stark

1- Toupie symétrique en présence d'un champ électrique

Considérons une molécule de type toupie symétrique, de moment dipolaire permanent μ porté par l'axe z , soumise à l'action d'un champ électrique F dirigé suivant un axe Z . L'hamiltonien de la molécule s'écrit :

$$H = H_{rot} + H_{Stark} = H_{rot} - \mu_z F = H_{rot} - \mu F \cos \theta \quad (\text{Eq.2-82})$$

θ est l'angle entre l'axe du moment dipolaire z et l'axe Z . Pour des faibles valeurs de champ électrique, On peut traiter le problème de calcul de l'énergie par la théorie des perturbations au premier ordre [10]. Le changement de l'énergie du système dû au champ électrique est donné par :

$$\Delta E_1 = \langle JKM | H_{Stark} | JKM \rangle = -\mu F \frac{MK}{J(J+1)} \quad (\text{Eq.2-83})$$

Pour les états de la toupie où $K = 0$, il n'y a pas d'effet Stark de premier ordre (ce qui est toujours le cas pour une molécule linéaire). La correction du second ordre est obtenue lorsqu'on prend en compte les petits changements de la fonction d'onde, dus au champ électrique :

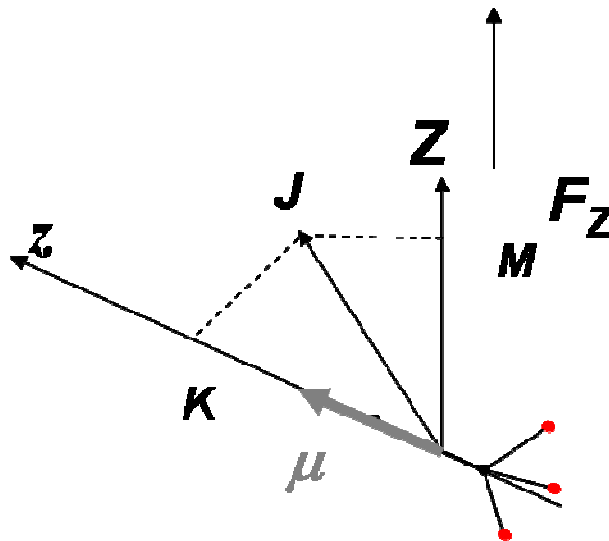


Figure 5 : Schéma de la représentation d'une toupie symétrique polaire dans la base $|JKM\rangle$, et en présence d'un champ électrique.

$$\Delta E_2 = \sum_{J'K'M'} \frac{\langle JKM | H_{Stark} | J'K'M' \rangle \langle J'K'M' | H_{Stark} | JKM \rangle}{E_{JKM} - E_{J'K'M'}} \quad (\text{Eq.2-84})$$

Ce qui donne après développement [10] :

$$\Delta E_2 = \frac{\mu^2 F^2}{2Bh} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{(2J-1)(2J+1)J^3} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\} \quad (\text{Eq.2-85})$$

Dans le cas général où le champ électrique n'est pas faible ($\beta \cdot \mu F \ll 1$ non vérifiée), il est nécessaire de diagonaliser l'hamiltonien $H_{rot} + H_{Stark}$ (cf. paragraphe suivant).

2- Toupie asymétrique en présence d'un champ électrique

Considérons une toupie asymétrique d'axes principaux a, b, c et de constantes de rotation : $A > B > C$. En présence d'un champ électrique dirigé suivant un axe fixe Z, l'hamiltonien Stark s'écrit :

$$H_{Stark} = -\vec{\mu} \vec{F} = -F_Z \sum_{g=a,b,c} \mu_g \phi_{Zg} \quad (\text{Eq.2-86})$$

ϕ_{Zg} est le cosinus directeur ou la projection d'un axe principal de la toupie suivant l'axe Z du champ électrique. μ_g est la composante du dipôle suivant cet axe principal.

Dans le cas d'une molécule asymétrique il n'existe pas d'effet Stark de premier ordre, au sens strict ($+K$ et $-K$ non dégénérés). En fait lorsque les niveaux $+K$ et $-K$ sont quasiment dégénérés (cf. figure 4), ces niveaux sont fortement couplés par le champ électrique. Un calcul perturbatif nécessite de traiter spécifiquement ces couplages par diagonalisation de matrice 2×2 .

Si la molécule est faiblement asymétrique, on retrouve un comportement proche de celui d'une toupie symétrique. En revanche si la molécule est fortement asymétrique (κ varie de -0.5 à 0.5) ou si le dipôle n'est pas sur un axe principal, l'effet peut être très différent. Ici nous ne développons pas ce calcul perturbatif mais le calcul exact obtenu par diagonalisation de l'hamiltonien total.

Les valeurs propres de l'hamiltonien seront obtenues par une diagonalisation numérique de la matrice correspondante dans la base des vecteurs propres de la toupie symétrique (dans notre cas on choisit l'"oblongue"). Dans cette base, les éléments de matrice correspondant à H_{rot} sont données par les équations (2-77 ; 2-78). Pour H_{Stark} les éléments correspondants aux trois composantes du dipôle s'écrivent, pour la contribution de μ_a :

$$\langle JKM | H_{Stark} | JKM \rangle = -\frac{MK}{J(J+1)} \mu_a F_Z \quad (\text{Eq.2-87})$$

$$\langle J+1 KM | H_{Stark} | JKM \rangle = -\frac{[(J+1)^2 - K^2]^{\frac{1}{2}} [(J+1)^2 - M^2]^{\frac{1}{2}}}{(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}}} \mu_a F_Z \quad (\text{Eq.2-88})$$

Pour la contribution de μ_b :

$$\langle JK \pm 1 M | H_{Stark} | JKM \rangle = \pm i \frac{M [(J \mp K)(J \pm K + 1)]^{\frac{1}{2}}}{2J(J+1)} \mu_b F_Z \quad (\text{Eq.2-89})$$

$$\langle J+1 K \pm 1 M | H_{Stark} | JKM \rangle = -i \frac{[(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)]^{\frac{1}{2}} [(J+1)^2 - M^2]^{\frac{1}{2}}}{2(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}}} \mu_b F_Z \quad (\text{Eq.2-90})$$

Pour la contribution de μ_c :

$$\langle JK \pm 1 M | H_{Stark} | JKM \rangle = -\frac{M [(J \mp K)(J \pm K + 1)]^{\frac{1}{2}}}{2J(J+1)} \mu_c F_Z \quad (\text{Eq.2-91})$$

$$\langle J+1 K \pm 1 M | H_{Stark} | JKM \rangle = \pm \frac{[(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)]^{\frac{1}{2}} [(J+1)^2 - M^2]^{\frac{1}{2}}}{2(J+1)[(2J+1)(2J+3)]^{\frac{1}{2}}} \mu_c F_Z \quad (\text{Eq.2-92})$$

Dans le cas général, certains éléments de la matrice sont complexes. On peut écrire la matrice comme : $H = R + iS$, où R et S sont deux matrices réelles d'ordre n . Les valeurs propres de

H sont identiques à celles de la super matrice : $\begin{pmatrix} R & -S \\ S & R \end{pmatrix}$ d'ordre $2n$, et qui sont dans ce

dernier cas doublement dégénérés. Notons que M est le seul bon nombre quantique. La

matrice est diagonalisable par blocs. Chacun des blocs est labellisé par une valeur de M donnée. Dans chaque bloc M , les différents termes correspondent aux différentes valeurs de J et K . J varie de $|M|$ à ∞ , et pour chaque valeur de J donnée, K varie de $-J$ à $+J$. En pratique la matrice peut être tronquée et les valeurs propres de l'énergie E_i sont obtenues par diagonalisation numérique de cette matrice tronquée.

La figure 6 présente l'exemple de la matrice d'hamiltonien sans champ électrique, labellisée pour $M = 0$, avec $J_{\max} = 2$. A et B représentent les termes dus à la rotation (donnés respectivement par les équations 2-77 et 2-78).

La figure 7 montre le même exemple avec champ non nul, dans ce cas J n'est plus un bon nombre quantique, en conséquence plusieurs termes apparaissent, et la matrice est beaucoup plus compliquée à diagonaliser. $\alpha_{i=a,b,c}$ et $\beta_{i=a,b,c}$ représentent les termes de couplage dus au champ électrique. Ils sont donnés respectivement par les équations (2-87 ; 2-89 ; 2-91) et (2-88 ; 2-90 ; 2-92).

N.B Dans les deux figures 6 et 7 les cases vides représentent des termes nuls. Et pour une toupie symétrique, les termes B, $\alpha_{i=b,c}$ et $\beta_{i=b,c}$ sont nuls.

La figure 8 montre un exemple des niveaux d'énergie calculés pour la molécule *ortho*-amino benzonitrile qui est fortement asymétrique ($\kappa = -0.498$). Il s'agit de l'évolution de l'énergie en fonction du champ électrique, ceci pour $M = 1$, et pour les 108^{ème} aux 125^{ème} niveaux (correspondant aux $J = 8$ à 13). Le petit zoom du dessus de la figure, sert à montrer l'anti-croisement entre les différents niveaux énergétiques.

J =		0			1			2		
		K = 0 -1 0 1 -2 -1 0 1 2								
0	0	A								
	-1		A		B					
1	0			A						
	1		B		A					
2	-2					A		B		
	-1						A		B	
	0					B		A		B
	1						B		A	
2	2							B		A

Figure 6 : Matrice labellisée ($M = 0$), et $J_{\max} = 2$, pour une toupie asymétrique sans champ électrique.

J =		0			1			2		
		K = 0 -1 0 1 -2 -1 0 1 2								
0	0	$A + \alpha_a$	$\beta_b + i\beta_c$	β_a	$\beta_b + i\beta_c$					
	-1	$\beta_b - i\beta_c$	$A + \alpha_a$	$\alpha_b + i\alpha_c$	B	$\beta_b + i\beta_c$	β_a	$\beta_b + i\beta_c$		
1	0	β_a	$\alpha_b - i\alpha_c$	$A + \alpha_a$	$\alpha_b + i\alpha_c$		$\beta_b + i\beta_c$	β_a	$\beta_b + i\beta_c$	
	1	$\beta_b - i\beta_c$	B	$\alpha_b - i\alpha_c$	$A + \alpha_a$			$\beta_b + i\beta_c$	β_a	$\beta_b + i\beta_c$
2	-2		$\beta_b - i\beta_c$			$A + \alpha_a$	$\alpha_b + i\alpha_c$	B		
	-1		β_a	$\beta_b - i\beta_c$		$\alpha_b - i\alpha_c$	$A + \alpha_a$	$\alpha_b + i\alpha_c$	B	
	0		$\beta_b - i\beta_c$	β_a	$\beta_b - i\beta_c$	B	$\alpha_b - i\alpha_c$	$A + \alpha_a$	$\alpha_b + i\alpha_c$	B
	1			$\beta_b - i\beta_c$	β_a	$\beta_b - i\beta_c$	B	$\alpha_b - i\alpha_c$	$A + \alpha_a$	$\alpha_b + i\alpha_c$
2	2				$\beta_b - i\beta_c$			B	$\alpha_b - i\alpha_c$	$A + \alpha_a$

Figure 7 : Matrice labellisée pour $M = 0$, et $J_{\max} = 2$, pour une toupie asymétrique en champ électrique.

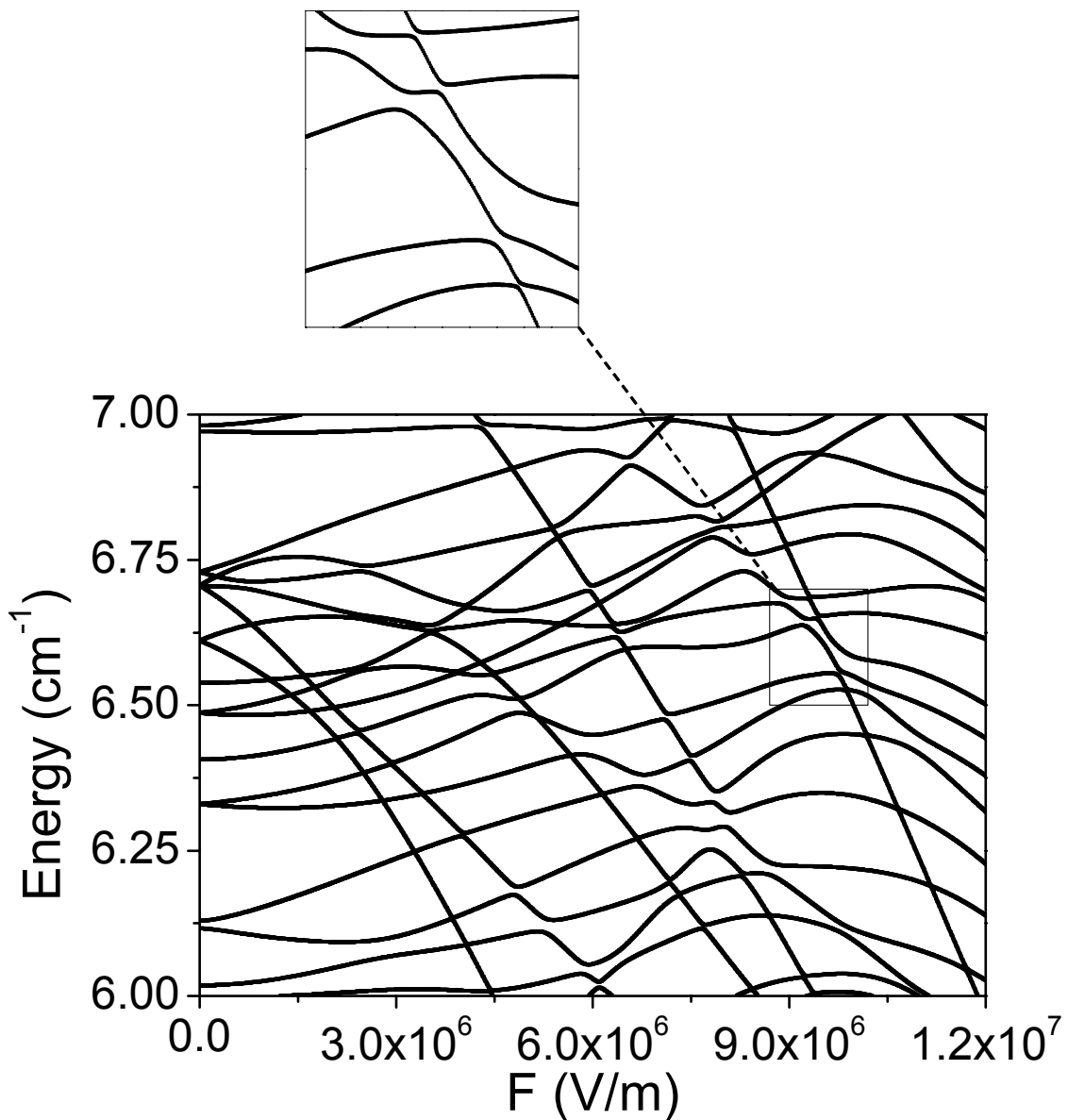


Figure 8 : Evolution de l'énergie en fonction du champ électrique, du 108^{ème} au 125^{ème} niveaux (J allant de 8 à 13) et pour $M = 1$. Ceci pour la molécule *ortho*-aminobenzonitrile.

3- Calcul des trajectoires et des profils de déflexion d'une toupie rigide dans un champ électrique

Une fois les valeurs propres de l'énergie déterminées, la force subie par la toupie asymétrique dans le déflecteur (champ électrique) est donnée par :

$$f_i = -\vec{\nabla} E_i = -\frac{\partial E_i}{\partial F_z} \frac{\partial F_z}{\partial Z} \quad (\text{Eq.2-93})$$

Où i représente un état donné. La dérivée de l'énergie par rapport au champ électrique est calculée numériquement en utilisant $\frac{\partial E_i}{\partial F_z} \cong \frac{\Delta E_i}{\Delta F_z}$. La déflexion moléculaire pour un état quantique i , est alors donnée par :

$$D_i = -\frac{K}{mv^2} \frac{\Delta E_i}{\Delta F_z} \frac{\partial F_z}{\partial Z} \quad (\text{Eq.2-94})$$

Où K est une constante géométrique, m et v sont respectivement la masse et la vitesse de la molécule. Cette déflexion calculée doit être pondérée par un poids statistique p_i lié à la température T de la molécule. Pour cela, on considère que les molécules suivent un processus adiabatique. La population pour un niveau i dans le déflecteur sera donnée par :

$$p_i = e^{-\frac{E_i|_{F_z=0}}{k_B T}} \quad (\text{Eq.2-95})$$

La déflexion et la population correspondante sont calculées pour tous les états, pour J allant de 0 à J_{\max} . Notons que pour des raisons de limitation dans la capacité des routines utilisées à diagonaliser les matrices de grande taille, et pour limiter le nombre des niveaux rotationnels, les simulations ont été faites à une température T^* , 30 fois plus faible que la température expérimentale (300 K). Ainsi la valeur du champ électrique introduite dans les simulations F^* est donc égale à $F_{\text{exp}}/30$. Les niveaux J supérieurs à 35 ne sont pas peuplés pour $T < 10$ K, les simulations sont faites de $J = 0$ à $J_{\max} = 35$. Cette astuce permettant de diminuer la température et le champ électrique dans le même rapport n'a pas d'effet sur les profils calculés. En effet ceci est justifié lorsque les constantes rotationnelles A , B et C sont petites comparées à $k_B T$. Dans ce cas, les sommations discrètes peuvent être remplacées par des intégrales continues. Dans l'hamiltonien, la partie cinétique est quadratique en moment angulaire et la partie potentielle est linéaire en champ électrique F :

$$H(\sqrt{m}P_\theta, \sqrt{m}P_\varphi, \sqrt{m}P_\psi, mF) = mH(P_\theta, P_\varphi, P_\psi, F) \quad (\text{Eq.2-96})$$

Le profil de déflexion peut être donné par [8] :

$$g(x) = \frac{\iiint \iiint \delta(x - K\nabla F \frac{\partial H(P, F)}{\partial F}) \exp(-H(P, 0)/kT) dp_\theta dp_\phi dp_\psi d\theta d\phi d\psi}{\iiint \iiint \exp(-H(P, 0)/kT) dp_\theta dp_\phi dp_\psi d\theta d\phi d\psi} \quad (\text{Eq.2-97})$$

δ est la fonction δ -Dirac. Avec des changements des variables dans l'intégration, il est clair que le profil $g(x)$ ne change pas lors d'une transformation $F^* = mF, T^* = mT$ (avec $K\nabla F$ constant).

Le calcul quantique permet alors de déterminer un spectre en bâtonnets (cf. figure 9) pour les différentes déflexions à un champ électrique donné. Pour comparer ces spectres aux profils de déflexions expérimentaux, le spectre bâton doit être convolué par des fonctions qui prennent en compte : la largeur initiale du jet moléculaire ; la résolution du dispositif expérimental ; et le facteur de grandissement G induit par une lentille électrostatique. Cette procédure de convolution sera discutée dans le chapitre IV)

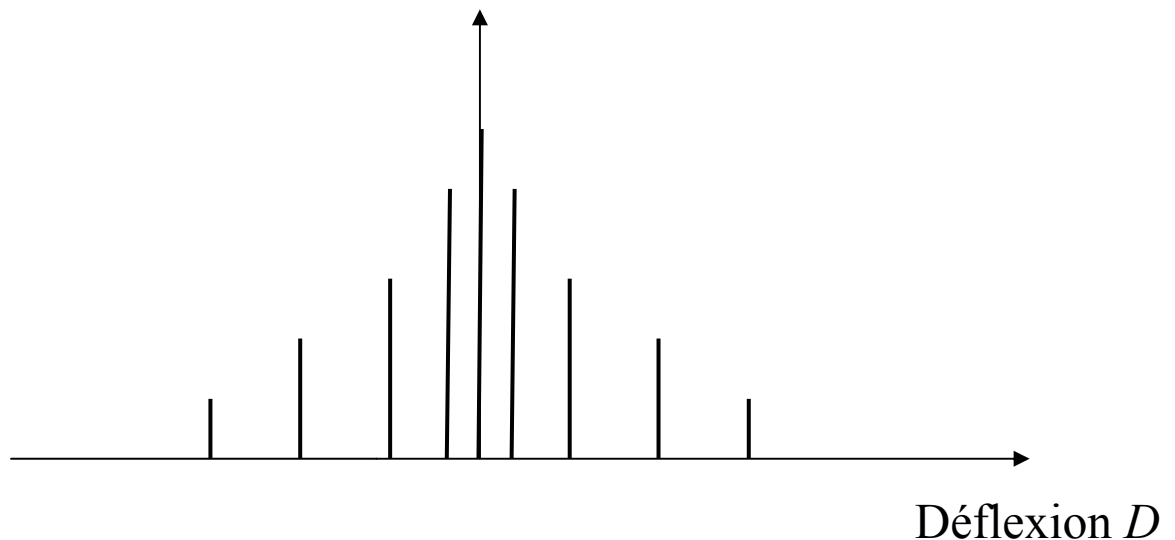


Figure 9 : Spectre bâtonnets de déflexion. Les bâtonnets correspondent aux différents sous niveaux énergétiques éclatés sous l'effet du champ électrique.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, on a abordé comment simuler l'interaction d'une molécule polaire dans un champ électrique. Deux cas extrêmes ont été discutés. Lorsqu'il y a un fort couplage entre la rotation et la vibration, il se produit une orientation statistique du dipôle. Ainsi on obtient une déflexion globale du jet moléculaire [3]. Pour un rotateur rigide, où le dipôle ne dépend que de la rotation du système, deux approches, classique et quantique ont été présentées pour calculer l'énergie du système. Dans ces approches, on trouve qu'un jet de molécules polaires en présence d'un champ électrique, subit un étalement symétrique qui s'accroît avec l'intensité du champ appliqué [11].

L'objectif de ma thèse a été de comprendre le passage intermédiaire d'un cas extrême à un autre. Le chapitre V est consacré à mieux comprendre ce passage.

Bibliographie

- [1] P. Debye, *Phys. Z.* **13**, 97 (1912).
- [2] P. Langevin, *Annales de Chim. et Phys.* **8**, 70 (1905).
- [3] F. W. Farley and G. M. McClelland, *Science* **247**, 1572 (1990).
- [4] P. Poulain, R. Antoine, M. Broyer, and P. Dugourd, *Chem. Phys. Lett.* **401**, 1 (2005).
- [5] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper and Row, New York, 1973).
- [6] L. Landau and E. Lifchitz, (Mir, Moscou, 1969).
- [7] H. Goldstein, *Classical Mechanics* (Addison-Wesley, Wesley, 1980).
- [8] P. Dugourd, I. Compagnon, F. Lépine, R. Antoine, D. Rayane, and M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **336**, 511 (2001).
- [9] R. N. Zare, *Angular momentum* (Wiley, New York, 1988).
- [10] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (McCraw-Hill Book company, Tronto, 1955).
- [11] E. Wrede, *Phys. Z.* **44**, 261 (1927).

Chapitre III

Dispositif expérimental :

**Nouvelle détection sensible en position
couplée aux mesures de déflexion électrique
de jet moléculaire**

De la mise en œuvre à la calibration

I. Introduction

Le montage expérimental de déflexion électrique d'un jet moléculaire (permettant de mesurer le moment dipolaire) est composé de trois parties essentielles : (i) source de jet moléculaire (ii) déflecteur électrostatique et (iii) mesure de la déflexion.

Plusieurs méthodes expérimentales permettant de mesurer la déflexion ont été développées dans le passé. Si le jet moléculaire est constitué de plusieurs espèces, il faut développer une sonde de la déflexion pour chaque espèce présente dans le jet. Un montage simple consiste à utiliser une fente réglable dans l'axe du jet couplée à un spectromètre de masse de type quadripôle [1]. Cette méthode fastidieuse dépend énormément des fluctuations de l'intensité du jet. Pour améliorer la mesure de la déflexion, DeHeer et Milani en 1989 [2] ont développé un spectromètre de masse à temps de vol sensible en position, où le temps d'arrivée d'un ion sur le détecteur dépend à la fois de sa masse et de sa position lors de son ionisation. Cette technique permet de mesurer des déflexions avec une grande précision et notre équipe l'a utilisée pendant plusieurs années [3, 4]. Bien qu'efficace et facile à mettre en œuvre, elle présente plusieurs inconvénients. D'une part elle ne fournit pas une image directe du jet initial ou dévié par le champ électrique, d'autre part son principe repose sur un couplage temps-position de telle sorte qu'une meilleure résolution en position impose une dégradation de la résolution en masse [2]. Une bonne résolution en masse permettant de résoudre la distribution isotopique s'avère importante par exemple pour étudier des biomolécules qui peuvent facilement perdre un hydrogène lors de leur ionisation dans la zone d'extraction du temps de vol.

L'idée de l'équipe fut de coupler à un spectromètre de masse à temps de vol, une nouvelle technique de détection sensible en position PSD. Ce qui permet de découpler les mesures de masse et de position pour chaque ion. Dans ce chapitre je vais décrire les différentes parties du dispositif expérimental. Je commencerai par m'intéresser à la source permettant de mettre en phase gazeuse des agrégats ou des biomolécules. Le déflecteur électrique sera brièvement décrit. Puis je présenterai en détail le nouveau montage utilisé pour mesurer les déflexions électriques, à savoir le spectromètre de masse à temps de vol couplé à un détecteur sensible en position. Pour finir, la mise au point et la calibration de ce nouveau montage seront décrites. La calibration de mesure de déflexion (polarisabilité ou susceptibilité électrique) a été réalisée

sur un jet atomique de lithium et la calibration de mesure d'étalement (moment dipolaire permanent) a été effectuée avec un jet de PABA (acide *para*-aminobenzoïque).

II. Description globale

Comme indiqué, il s'agit dans un premier temps de créer un jet moléculaire, par une source à vaporisation laser (assistée par matrice). Le jet est collimaté. Un hacheur mécanique permet de mesurer et sélectionner la vitesse du jet. Ensuite, le jet entre dans un déflecteur où règne un champ électrique inhomogène (de l'ordre de 10^7 V/m pour le champ, 10^9 V/m² pour le gradient). Après un vol libre de l'ordre de 1 m permettant d'amplifier la déflexion, le jet neutre entre dans un spectromètre de masse à temps de vol où un laser perpendiculaire à l'axe du jet permet d'ioniser les molécules. Les ions produits sont extraits puis accélérés grâce aux champs électriques du spectromètre. Ils sont détectés après un libre parcours avec le nouveau système de détection sensible en position. Pour chaque ion on a simultanément et séparément, accès au temps d'arrivée de l'ion (masse) et à sa position en deux dimensions sur le plan du détecteur (cf. figure 1).

III. Montage expérimental

a) Source à vaporisation laser ; Source MALD

La source utilisée pour créer le jet est une source à vaporisation laser. Il s'agit de focaliser un laser sur un échantillon en forme de barreau cylindrique (longueur de l'ordre de 1 cm diamètre de 6 mm). Ce barreau a un mouvement hélicoïdal à l'intérieur de la source, permettant ainsi de ne pas user l'échantillon en un seul point. Une vanne pulsée (taux de répétition 20 Hz) permet de délivrer des impulsions de gaz inerte (He ou Ne). Ceci assure l'entraînement des molécules dans un canal central. Les collisions entre ions et atomes du gaz vont assurer une thermalisation des molécules. Suivant le type d'échantillon étudié (cf. paragraphes suivants) le laser vaporise le matériau ou désorbe les molécules piégées dans une matrice.

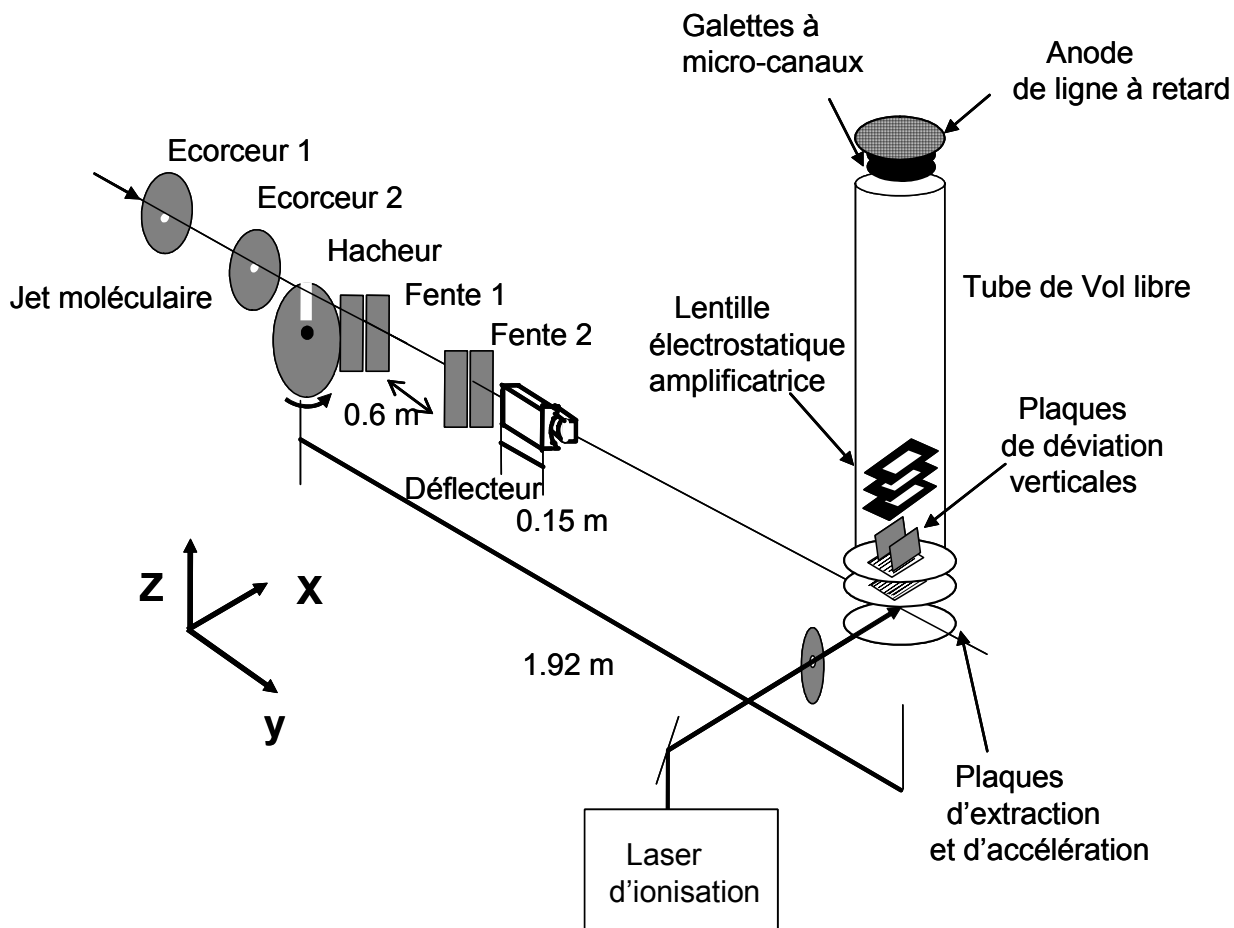


Figure 1 : Schéma global du dispositif expérimental, Y représente l'axe du jet, XY est le plan horizontal où se produit la déflexion du jet moléculaire, Z représente l'axe vertical du spectromètre de masse à temps de vol. Le hacheur se situe à 7 cm avant la première fente. La distance entre la deuxième fente et le début du déflecteur est de 7.5 cm.

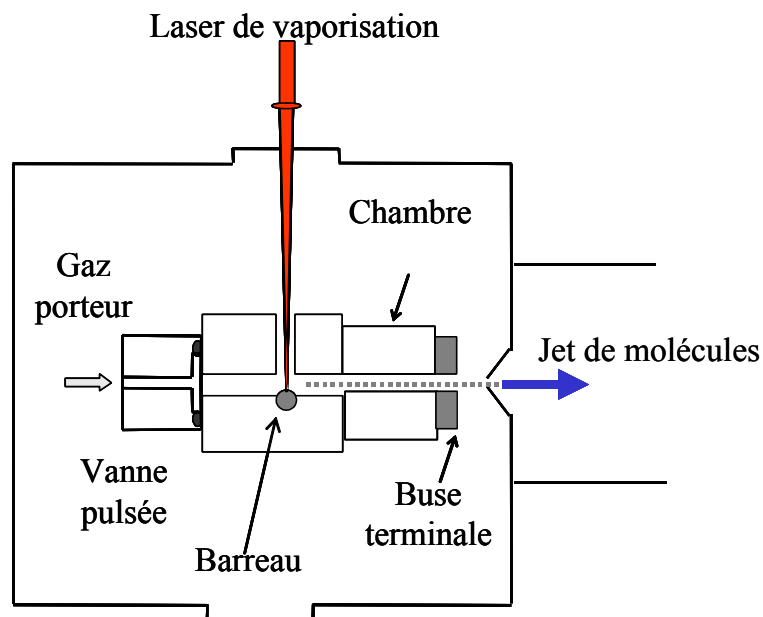


Figure 2 : Schéma de la source à vaporisation laser.

Une chambre ayant un canal central (diamètre 4 mm, longueur 5 cm) est installée après la source. Cette chambre peut être contrôlée en température de 77 K à 550 K (circulation d'azote liquide, ou thermocoax). Une buse de diamètre d'ouverture ~ 2 mm, termine la chambre thermalisée. Dans ces conditions un jet thermique est produit sans détente supersonique.

Notons que le laser de vaporisation est synchronisé avec un retard de quelques centaines de microsecondes par rapport à la vanne pulsée.

b) Préparations des échantillons à base de biomolécules ou molécules organiques

Les molécules organiques ou les biomolécules utilisées sont souvent en faible quantité (~ 1 mg). De plus sous forte concentration ces molécules ont souvent tendance à polymériser surtout sous l'effet d'une radiation. Il est donc nécessaire de les diluer dans une matrice, qui a été optimisée pour une désorption douce des molécules neutres. Les meilleurs candidats que nous avons trouvés sont la cellulose et l'acide nicotinique. Les molécules organiques sous forme de poudre sont mélangées avec la matrice. Le rapport massique usuel molécule organique / matrice, est de 1/5 à 1/3. Mais ce rapport peut être beaucoup plus faible, par exemple pour la molécule de *paradiméthyl-aminobenzonitrile* nous avons pu aller jusqu'à 1/1000 ! Ce mélange est fortement mixé à l'aide d'un mortier et d'un pilon (1/2 heure) permettant une bonne homogénéisation du mélange. Il est ensuite comprimé dans un moule à l'aide d'une presse mécanique pendant quelques heures afin d'obtenir un échantillon solide en forme cylindrique. Pour donner des valeurs numériques utilisées, pour PABA on mélange 50 mg de poudre de PABA (purifiée à 99%), avec environ 200 mg de cellulose. Le mélange est ainsi comprimé sous 10^4 bars, pendant 3 heures environ.

c) Préparations des échantillons de molécules inorganiques et métaux

Pour les métaux, tels que le lithium et le sodium, on les usine sur une tige en laiton pour obtenir le barreau désiré. Pour les composés inorganiques (les sels) il suffit de comprimer directement la poudre dans la presse pendant 12 heures sous quelques 10^4 bars.

d) Parties intermédiaires (écorceurs, fentes, hacheur)

Une fois le jet formé, il traverse deux écorceurs d'ouverture respectivement 1.5 et 2 mm, et il passe à travers de deux fentes d'ouvertures 0.35 mm, distantes de 60 cm. Le jet est alors fortement collimaté et directif. En arrivant dans le centre du déflecteur, il a une taille ~ 0.5 mm et une divergence de $\pm 0.025^\circ$.

Un hacheur mécanique mis en place avant la première fente, permet de mesurer et sélectionner la vitesse du jet avec une erreur relative de 1.5% (due essentiellement à l'ouverture de la fente du hacheur). Il s'agit d'un disque en rotation, muni d'une fente de largeur précise, ce qui permet de laisser passer seulement les particules qui arrivent juste au moment où la fente est dans l'axe Y du jet. Pour cela, on règle le délai de déclenchement " dt " du hacheur par rapport à celui du laser d'ionisation. Ainsi la valeur de la vitesse est donnée comme rapport de la distance parcourue L sur le temps écoulé dt :

$$v = \frac{L}{dt} \quad (\text{Eq.3-1})$$

Où L est la distance séparant le hacheur du faisceau laser d'ionisation. Le réglage du délai dt se fait à l'aide d'un boîtier numérique et il est optimisé d'une manière à avoir le meilleur signal possible. Ensuite, le jet composé uniquement des molécules neutres, passe à travers le déflecteur électrostatique. Notons ici que les ions qui peuvent être dans le jet sont extraits juste après le premier écorceur par un système de deux plaques verticales (placées dans le plan YZ) sous tensions ± 100 V, situées de part et d'autre du jet.

e) Déflecteur électrostatique

Ce déflecteur a été fabriqué il y a sept ans en collaboration avec le CEA-Grenoble. Il s'agit de deux électrodes en inox ayant une géométrie bien définie (cf. figure 3) de manière à créer un champ électrique inhomogène lors de l'application d'une différence de potentiel. L'idée découle de la configuration appelée à « deux fils » utilisée en magnétisme par Ramsey et collaborateurs [5], lorsque deux courants de même intensité et de sens opposé traversent deux fils parallèles, ceci permet d'obtenir un champ magnétique inhomogène. Donc un jet finement collimaté, passe entre ces deux électrodes de longueur $l = 15$ cm (selon l'axe Y),

espacées de 1.7 mm environ (suivant l'axe X). Il est soumis à l'interaction du champ électrique et de son gradient. Cette interaction produit une déflexion du jet de son axe initial selon le schéma symbolique de la figure 4.

A partir des tensions appliquées au déflecteur, des abaques [3] ont été calculées dans l'équipe (courbes des équipotentielles électriques) donnant la valeur du champ électrique et de son gradient. Pour une différence de potentiel appliquée aux électrodes, le champ et son gradient orientés dans l'axe X peuvent être considérés comme constants sur une largeur du jet de l'ordre de 0.35 mm et ceci est valable sur toute la longueur du jet dans le déflecteur (15 cm).

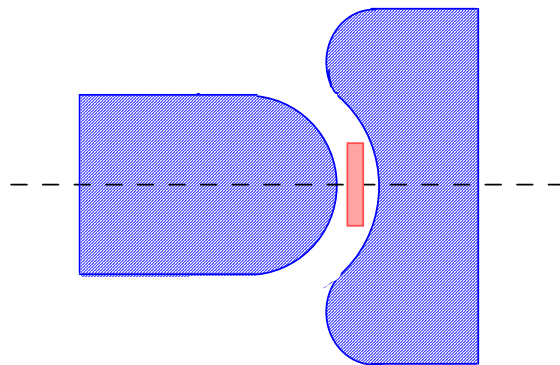


Figure 3 : Schéma d'une coupe verticale du déflecteur (plan XZ), le rectangle représente la taille typique d'un jet (0.55 mm). La distance moyenne séparant les électrodes est de 1.7 mm.

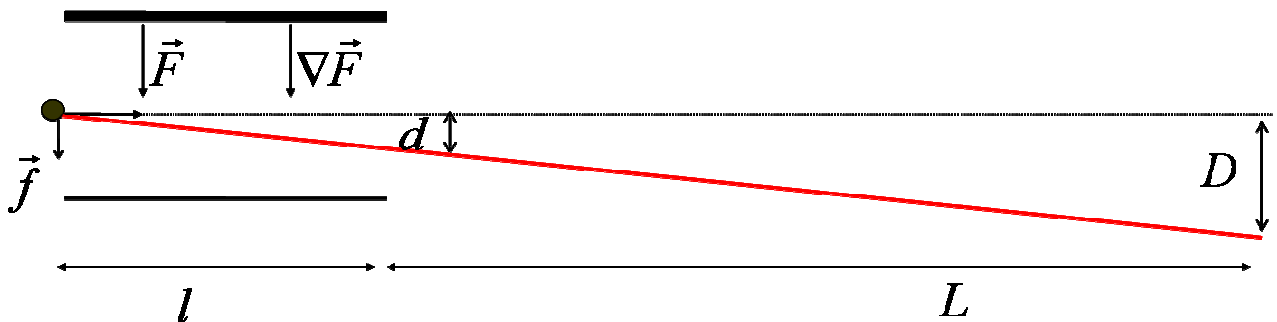


Figure 4 : Principe de déflexion d'un jet moléculaire par un champ électrique inhomogène.

Après le déflecteur, un vol libre L de l'ordre de 1.025 m (cf. figure 4) permet d'amplifier la déflexion d produite dans le plan horizontal XY et suivant l'axe des X perpendiculaire à l'axe initial du jet Y . La déflexion amplifiée notée D est donnée par :

$$D = K \frac{\langle f \rangle}{mv^2} \quad (\text{Eq.3-2})$$

Avec m et v sont respectivement la masse et la vitesse de la molécule. f est la force d'interaction donnée par (Eq.1-21), K est la constante d'amplification géométrique donnée par :

$$K = l\left(\frac{l}{2} + L\right) \quad (\text{Eq.3-3})$$

f) Spectromètre de masse à temps de Vol

Il s'agit d'un spectromètre de masse à temps de vol linéaire conventionnel à deux régions de champ (Extraction et Accélération), utilisant la condition Wiley-MacLaren de focalisation spatiale [6].

Ce spectromètre se compose de trois parties (cf. figure 5) ou régions séparées par des plaques soumises respectivement à U_1 , U_2 , et à la masse (0 V). Une particule de masse m et de vitesse initiale v suivant l'axe des Y arrive à la position repérée par S suivant l'axe Z , une fois ionisée, cette particule sera alors soumise à l'action du champ électrique créé par $U_1-U_2 = V_{\text{ext}}$. Ceci provoque son extraction du jet et l'amène à une autre région où une autre différence de potentiel ($V_{\text{acc}} = U_2 - U_{=0}$) appelée différence accélératrice est appliquée. Des plaques de déviation verticales soumises à $+U_H$; $-U_H$ servent à créer un champ électrique qui compense l'effet de la vitesse initiale de la molécule (selon Y), ce qui garantit l'arrivée de l'ion au détecteur placé directement au dessus du spectromètre à ~ 1.375 m.

Le temps d'arrivée t d'un ion sur le système de détection est une fonction de m si on fixe les autres paramètres (S , U_1 , U_2 , ...). La résolution des équations dynamiques nous amène à une relation qu'on peut approximer par :

$$t = \alpha\sqrt{m} + \beta \quad (\text{Eq.3-4})$$

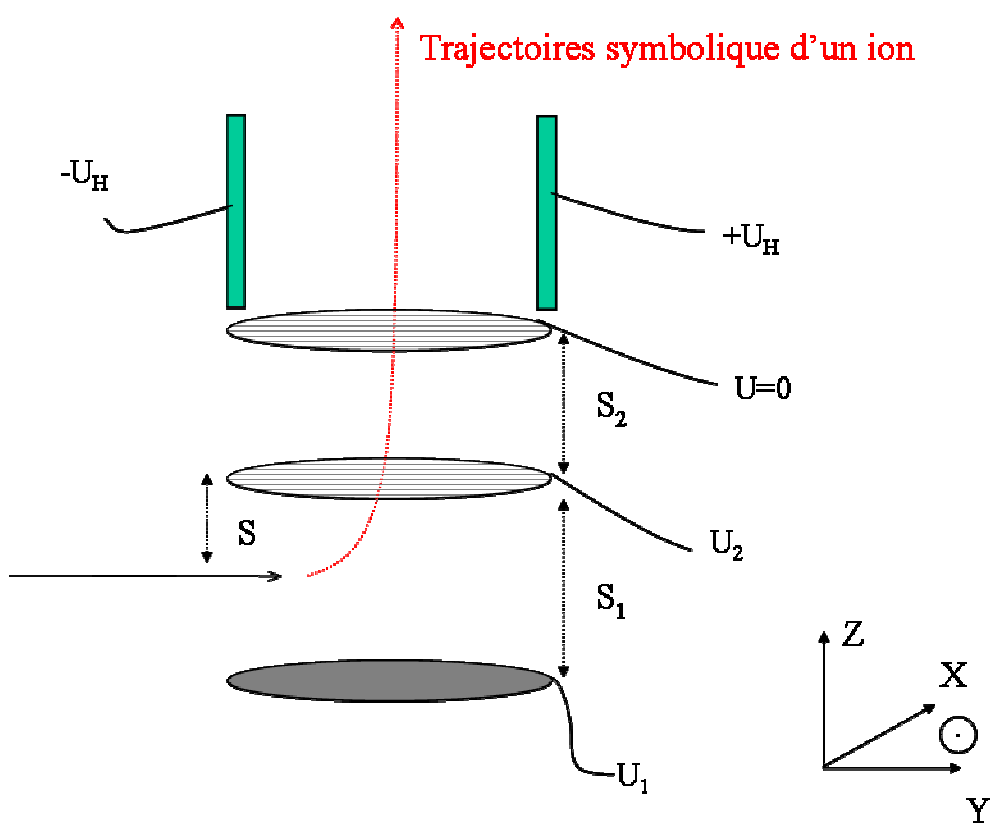


Figure 5 : Schéma de principe du spectromètre de masse à temps de vol

Où α et β sont des constantes qui dépendent des tensions appliquées au spectromètre, ainsi que des facteurs géométriques.

Une photodiode rapide réglée sur le déclenchement du laser d'ionisation permet de fournir un repère temporel pour le déclenchement de l'électronique de la détection (Start de CTNM4).

Les conditions de focalisation spatiale de notre spectromètre de masse ont été optimisées expérimentalement sur les gros agrégats de bromure de césium. Les tensions utilisées sont $U_1 = 3870$ V et $U_2 = 3500$ V (soit $V_{ext} = 370$ V et $V_{acc} = 3500$ V). Une résolution en masse définie par :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2} \frac{t}{\Delta t} \tag{Eq.3-5}$$

de l'ordre de 3000 a pu être obtenue avec l'agrégat Cs_6Br_5 . Comme la montre la figure 6. La distribution isotopique est complètement résolue, et est en parfait accord avec la distribution

binomiale calculée. Une résolution minimum de 2500 a été obtenue pour une large gamme de particules de masse allant de 7 uma (atome de lithium) à 4000 uma.

Lorsqu'il s'agit d'un jet dévié par le déflecteur électrostatique, cette déflexion se situe le long de l'axe X (cf. figure 1) qui est perpendiculaire à l'axe du spectromètre. Deux molécules de même masse, l'une non déviée et l'autre déviée, se situent au même niveau S dans la zone d'extraction du spectromètre (cf. figure 5). Elles arriveront sur le détecteur au même temps t . Evidemment leurs positions sur le détecteur seront différentes. Cette différence correspond à la déflexion de la molécule ayant subi l'interaction du champ électrique dans le déflecteur. Ainsi avec un détecteur sensible en position, cette information pourra être extraite avec une très grande précision, sans diminution de la résolution en masse.

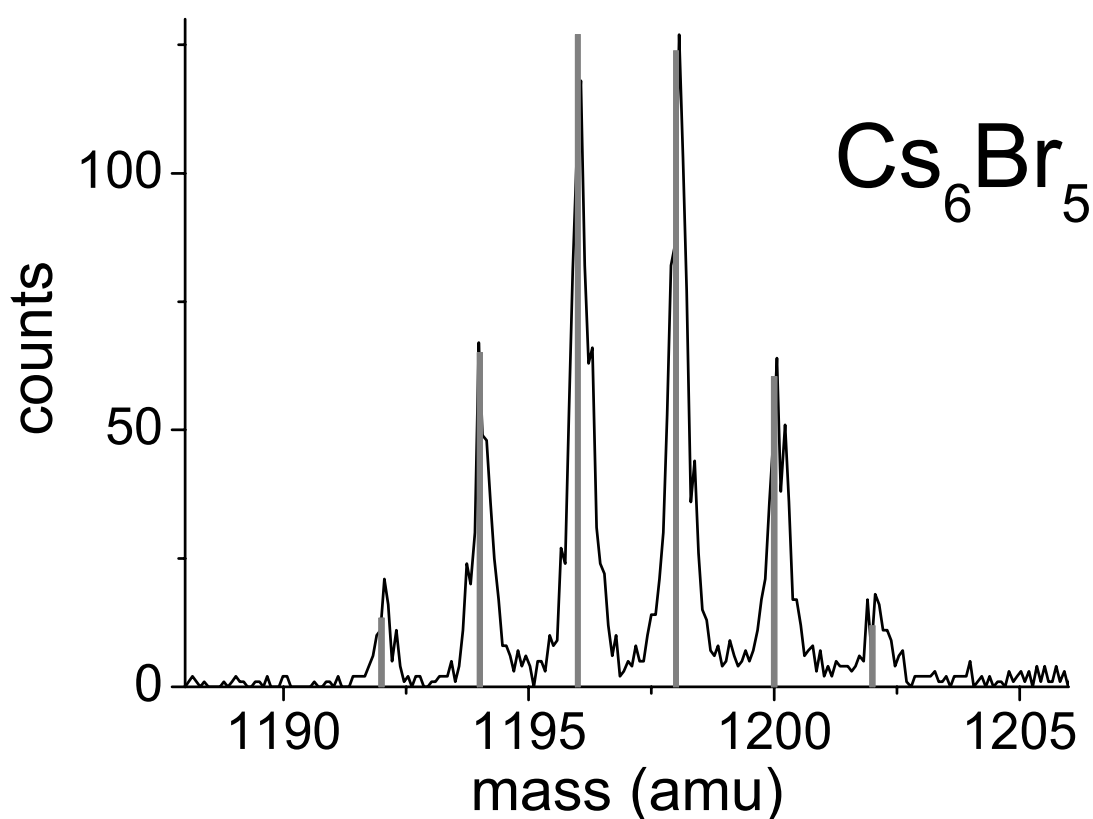


Figure 6 : Spectre de masse obtenu pour l'agrégat de sel Cs_6Br_5 . L'histogramme en gris correspond à la distribution isotopique binomiale calculée. L'écart entre deux pics correspond à 2 uma.

Le challenge consiste à guider et accélérer les ions sans modifier ou perdre l'information de leur position initiale lors de l'ionisation. La moindre imperfection (induite par exemple par les champs de fuites) peut être désastreuse sur la trajectoire de l'ion (cf. chapitre IV). Par exemple, pour séparer les zones d'accélération et d'extraction du spectromètre, usuellement des grilles à maillage très fin sont utilisées. Comme nous le verrons dans le chapitre IV, l'utilisation de grilles, induit un effet de focalisation des trajectoires des ions dans le plan XY. Ceci se traduit par une perte d'information sur la déflexion. Pour palier cet inconvénient, nous avons utilisé des fils parallèles à l'axe X (permettant comme nous le verrons de conserver l'information sur la déflexion selon X). Un peigne de fils de tungstène (50 μm de diamètre, et espacés de 500 μm) a été fixé avec une colle conductrice sur une plaque d'acier inoxydable à ouverture carrée de 30 mm de côté, sur les électrodes d'extraction et d'accélération. Un montage mécanique et un protocole ont été spécialement conçus pour assurer un espacement régulier et un parallélisme optimal des fils. De plus, le dessin et l'usinage des plaques d'extraction, d'accélération et de déviation ont été optimisés pour limiter les champs de fuite (voir chapitre IV).

g) Lentille électrostatique amplificatrice

Une lentille électrostatique installée au début de la zone de vol libre du spectromètre, permet d'agrandir la déflexion, ce qui est indispensable surtout lorsqu'il s'agit de mesurer une petite déflexion moléculaire, de l'ordre de la limite de résolution du détecteur ($\sim 1/10$ mm). Cette lentille électrostatique placée à environ 30 cm après la région d'extraction du spectromètre (cf. figure 7), a été conçue pour amplifier l'image de l'ion suivant l'axe X, sans modification suivant l'axe Y. Elle est constituée de trois électrodes rectangulaires (50 x 100 mm) séparées entre elles par 25 mm. Durant le fonctionnement, l'électrode du milieu est soumise à un potentiel de + 2500V, tandis que les deux autres sont maintenues à la masse (potentiel nul). Le facteur de grandissement G entre la déflexion initiale du jet lors de l'ionisation « D » et celle observée sur le détecteur « D' », est mesuré expérimentalement (cf. Paragraphe III- f). Il est de l'ordre de 3.5. Ce facteur dépend très légèrement de l'énergie cinétique de l'ion étudié comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Soit la relation suivante :

$$D' = G.D = GK \frac{\langle f \rangle}{mv^2} \quad (\text{Eq.3-6})$$

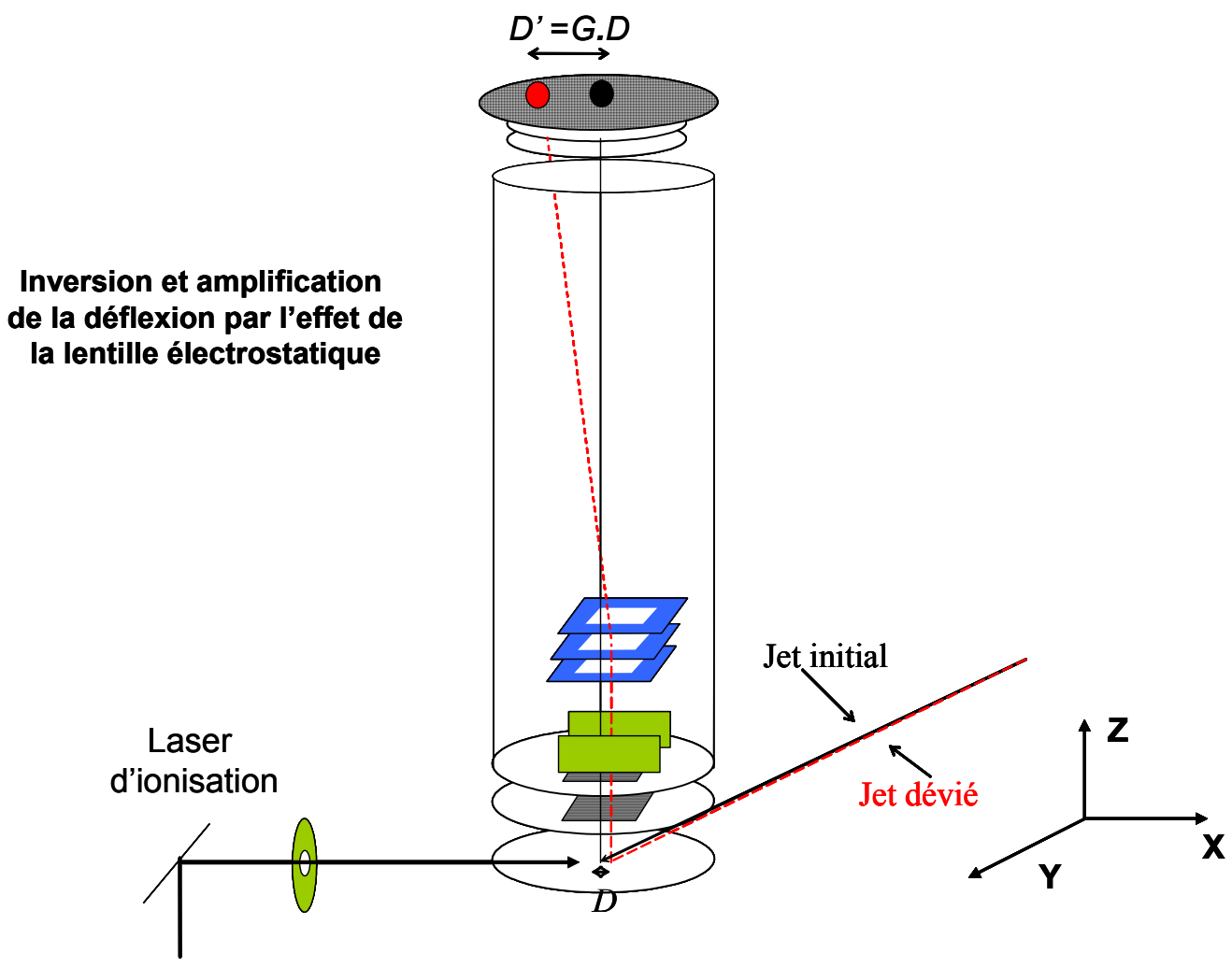


Figure 7 : Schéma montrant les directions du jet dévié et du jet initial, avant et après le spectromètre. L'utilisation de la lentille électrostatique produit des déflexions inversés et agrandis.

h) Système de détection.

1- PSD (position- sensitive détection)

La détection sensible en position utilisée dans ce travail, fait appel à la technique de lignes à retard développée par Schmidt-Böcking et collaborateurs [7]. Le détecteur, commercialisé par « RoentDek Handels GmbH », est constitué de deux galettes à micro canaux MCP « microchannel plates, Hamamatsu » de 30 mm de diamètre, couplées à deux lignes à retard de 80 mm de diamètre (Roentdek). Ces deux lignes à retard sont formées chacune d'un double enroulement de fils, et ils sont perpendiculaires l'un à l'autre de manière à paver l'espace dans le plan XY. L'ensemble du détecteur est perpendiculaire à l'axe Z du spectromètre de masse à temps de vol.

Une grille de 42 mm de diamètre, soumise à la masse (0V), est placée à 8 mm devant les galettes sur une plaque circulaire, permettant d'établir une frontière entre la zone de vol libre (0 V) et les galettes (-1800 à - 2000 V). Elle fournit également une courte post-accélération. Chaque ligne de retard (X ou Y) est formée de deux fils : (i) le fil de signal, (ii) le fil de référence, soumis à une tension inférieure de 20 à 40V à celle du signal. Cette différence de potentiel a pour effet de forcer les électrons (générés par le double étage des galettes) à aller sur le fil de signal.

2- Traitement du signal.

Quand un ion frappe le détecteur (cf. figure 8), un pulse d'environ 10^7 électrons, généré par les galettes est reçu sur les lignes à retard. Le pulse d'électrons arrose 2 à 3 fils de la ligne, mais son centre de gravité reflète la position d'impact de l'ion sur la galette. Après l'arrivée de la gerbe d'électrons, le signal se propage le long de la ligne, et est reçu aux bornes d'un amplificateur différentiel (Differential Amplifier DA). Ceci dans le but de soustraire la référence du signal et réduire le bruit.

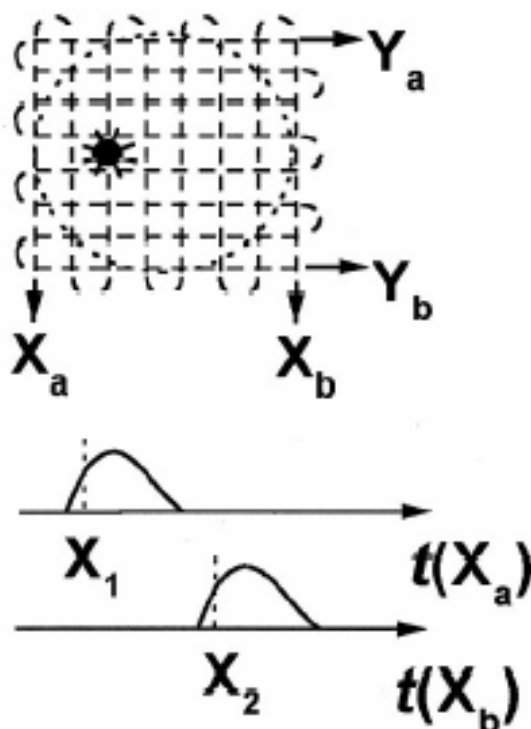


Figure 8 : Illustration du principe du détecteur de lignes à retard. Un ion frappant les galettes, induit deux impulsions sur chaque ligne se propageant jusqu'aux extrémités respectives X_a , X_b , Y_a , Y_b des lignes à retard. La différence de temps $X_2 - X_1$ (ou $Y_2 - Y_1$) définissent les positions X (ou Y) sur le détecteur.

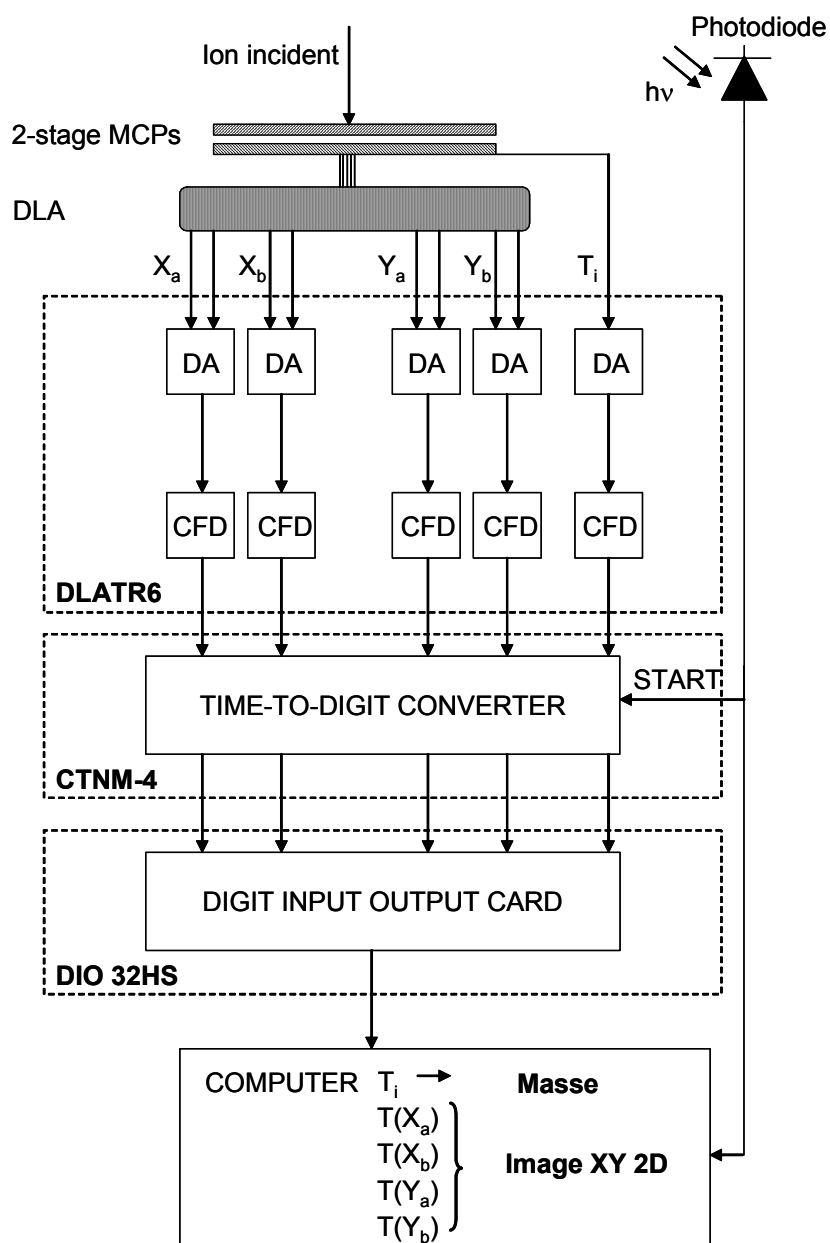


Figure 9 : Diagramme électronique du circuit de traitement des signaux provenant du PSD, DLA : Delay line anode, DA : differential amplifier, CFD : constant fraction discriminator, MCP : microchannel plates.

Un schéma du diagramme électronique présenté dans la figure 9 montre comment sont traités les signaux issus de la détection sensible en position. Des amplificateurs à fraction constante intégrée ont été utilisés (DLATR6-Roentdek). 4 voies sont utilisées pour amplifier les signaux de position provenant des extrémités des fils de deux lignes à retard ($T(X_a)$; $T(X_b)$; $T(Y_a)$; $T(Y_b)$). Une cinquième voie est utilisée pour traiter le signal du temps d'arrivée de l'ion T_i provenant de la galette à micro canaux arrière. Ce signal produit une référence temporelle pour chaque ion frappant le détecteur. Les signaux sont envoyés vers un convertisseur temps-

numérique (time-to-digital converter, TDC-CTNM4) développé et fabriqué par le service électronique de l'institut de physique nucléaire d'Orsay. Ce convertisseur est démarré (fonction « START ») par l'intermédiaire du signal issu d'une photodiode rapide, synchronisée avec le laser pulsé d'ionisation (20 Hz de répétition).

Pour chaque « START », le convertisseur ouvre une fenêtre d'analyse dont la durée peut être fixée par l'utilisateur (cette durée peut s'étendre jusqu'à 8.4 ms avec une précision de 250 ps). Dès qu'un ion frappe le détecteur dans cette fenêtre d'analyse, ce convertisseur enregistre 5 signaux ($T(Xa)$; $T(Xb)$; $T(Ya)$; $T(Yb)$; T_i) qui sont codés par un mot de 32 bits. Les 4 premiers bits sont réservés au label positions (Xa, Xb); (Ya, Yb) et i . Les 28 bits restants servent au codage du temps $T(Xa)$; $T(Xb)$; $T(Ya)$; $T(Yb)$; T_i .

3- Procédure de traitement de données et d'interface graphique

Les résultats des données traitées et pré-analysées sont accessibles sur ordinateur, en temps réel grâce à une interface graphique couplée à un programme écrit en Visual C++. Les données sont transférées du convertisseur vers l'ordinateur à l'aide d'une carte d'interface numérique à haut débit (DIO-32HS National instruments). Pour chaque coup du laser, 5120 événements peuvent être codés par des mots de 32 bits durant l'ouverture d'analyse du convertisseur TDC.

Toutes les secondes, 2 mémoires tampons indépendantes vont être alternativement remplies et vidées d'évènements, et envoyées au PC selon le cycle suivant :

- 1-Durant la première $\frac{1}{2}$ seconde, la première mémoire tampon est remplie d'évènements.
- 2-Durant la deuxième $\frac{1}{2}$ seconde, le contenu de la première mémoire tampon est transféré au PC puis cette mémoire est vidée. Pendant ce temps la deuxième mémoire se remplit de données. Cette mémoire sera transférée et vidée lors de la prochaine $\frac{1}{2}$ seconde et ce processus se répète pendant un temps établi par l'utilisateur.

Tous les données (temps, positions) sont enregistrées dans un fichier. L'analyse de ce fichier est assurée par un autre système logiciel capable de traiter tous les évènements enregistrés dans ce fichier. Ce programme est fortement inspiré de ceux développés au laboratoire des collisions atomiques et moléculaires LCAM à Orsay pour ce type de détecteurs [8].

Un ion est détecté (informations X, Y, t) si les 5 évènements enregistrés ont une dispersion temporelle maximale de 75 ns.

Les coordonnées X, Y (en unités de temps) d'un évènement sont égales respectivement à $T(Xa)-T(Xb), T(Ya)-T(Yb)$. Le temps de propagation totale du pulse est relativement constant :

$$T(Xa) + T(Xb) \approx T(Ya) + T(Yb) \approx 2 \times T_i \quad (\text{Eq.3-7})$$

Cette relation est utilisée comme condition ou critère pour distinguer les faux évènements des vrais. Seuls les évènements obéissants à cette condition (dans une gamme de tolérance de 3.75ns) sont pris en compte, et les autres sont rejetés.

La transformation ou la correspondance de la différence des temps de retard en position, s'effectue avec un facteur de conversion de 1.96 ns.mm^{-1} . Cette valeur est obtenue par une calibration expérimentale, en utilisant une mire positionnée à 5 mm en avant des galettes. Une image expérimentale de la mire, obtenue avec notre détecteur, est donnée sur la figure 10.

La résolution du système de PSD est de 0.25mm environ. La limitation de cette résolution est due à la résolution intrinsèque de l'anode bifilaire, au traitement du signal par CFD (Roentdeck) et au pas de codage dans le CTNM4.

En conclusion cette nouvelle technique de détection nous donne accès à une carte tri dimensionnelle (X, Y, masse) pour chaque ion du jet. Cette carte illustre le progrès expérimental acquis. En effet on peut maintenant découpler les deux mesures de masse et de position (déflexion) et réaliser ainsi des expériences de déflexion électrique moléculaire avec un important gain de temps.

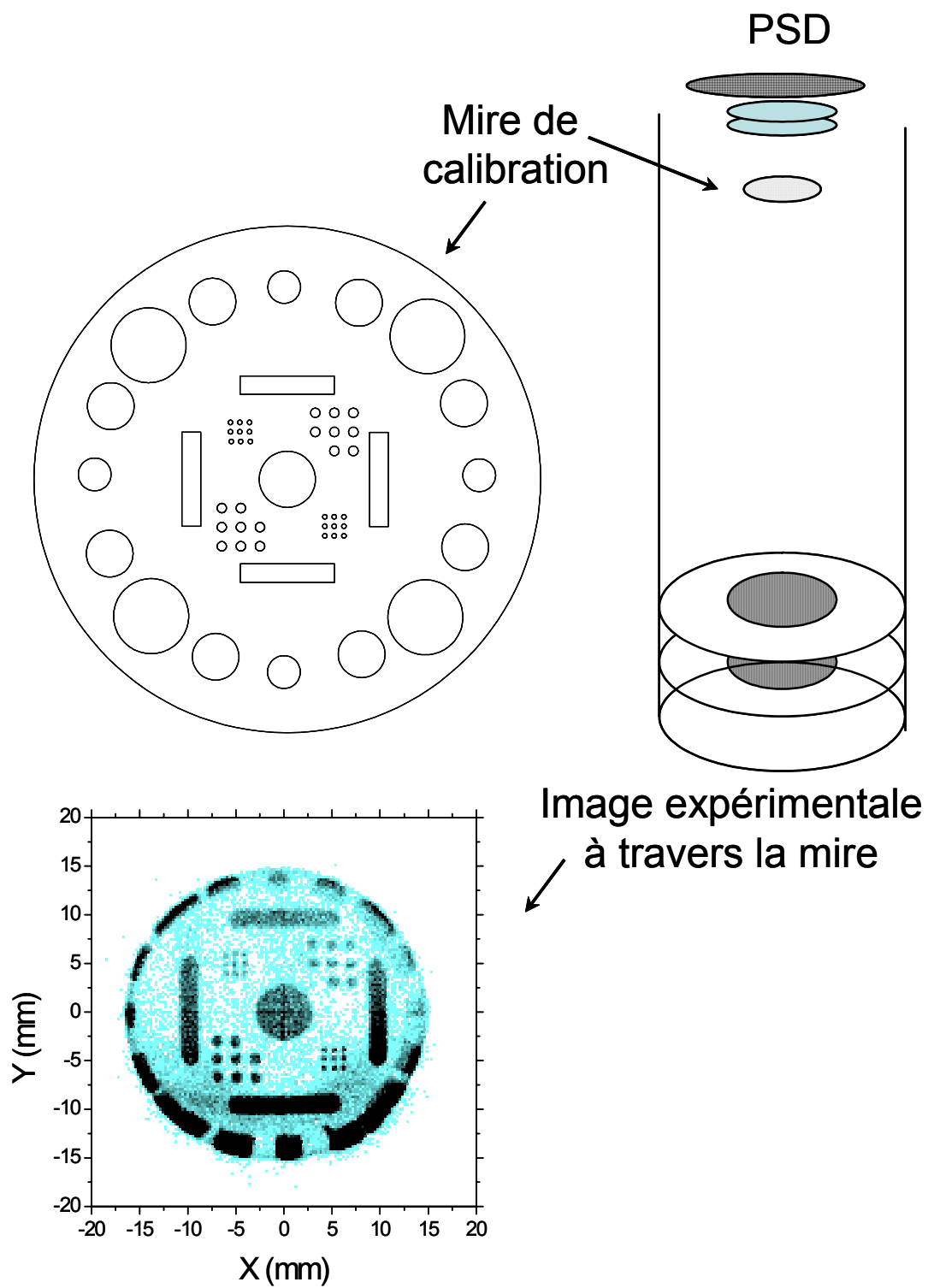


Figure 10 : Image expérimentale obtenue par le PSD à travers une mire placée en face du détecteur.

IV. Test et calibration du montage expérimental

a) Production et détection d'un jet atomique de lithium

Du fait qu'on ne peut pas connaître les valeurs absolues du champ électrique et de son gradient, ni les valeurs exactes des facteurs d'amplification (géométrique et celui de la lentille amplificatrice), il est indispensable pour notre travail de calibrer nos mesures de déflexion ; c'est-à-dire de réaliser une expérience de déflexion d'un jet de molécules ou d'atomes dont la polarisabilité électronique est connue avec une très grande précision. Il n'y a que les atomes simples qui ont des polarisabilités électroniques bien connues, mesurées par méthode d'interférométrie optique ou par déflexion électrique. En plus la calibration doit être faite avec des atomes ayant une polarisabilité relativement grande par rapport à leur masse, ce qui entraîne une grande déflexion dans un champ électrique inhomogène, et donne plus de précision sur la mesure faite .

Notre choix a été de calibrer nos mesures de déflexion par un jet atomique de lithium. Cet atome a une polarisabilité connue avec une grande précision : $\alpha = 24.3 \pm 0.5 \text{ \AA}^3$ [9]. Elle est de l'ordre de celle du sodium [10], mais sa masse (7 uma) est de l'ordre de 1/3 de la masse de l'atome de sodium (23 uma), ce qui signifie qu'un jet d'atomes de Lithium peut donner dans les mêmes conditions de vitesse et de champ électrique, une déflexion 3 fois plus grande que celle d'un jet atomique de sodium.

Un morceau de lithium solide est usiné sous forme d'un barreau cylindrique de 6 mm de diamètre et de 2 cm de longueur, et est ensuite introduit dans la source à vaporisation laser. Pour vaporiser ce barreau on utilise un faisceau laser pulsé à 20 Hz, de longueur d'onde 355 nm, correspondant à la 3^{ème} harmonique d'un YAG : Nd³⁺. Une petite chambre (de longueur 1 cm, et de diamètre intérieur 6 mm) sans buse terminale, est placée après la source pour minimiser la nucléation et la formation des agrégats de lithium. Une telle formation d'agrégats de lithium s'avérerait catastrophique pour la calibration. En effet lors de l'ionisation, le signal observé sur l'ion Li⁺ peut provenir de l'atome Li, mais également d'agrégats plus lourds ayant fragmentés dont la polarisabilité est différente de celle de l'atome.

Pour l'ionisation on utilise un autre laser UV pulsée à 20 Hz, (doubled OPO Panther from Continuum), de longueur d'onde $\lambda = 225 \text{ nm}$, dont l'énergie correspondante 5.52eV est

légèrement supérieure au potentiel d'ionisation de l'atome de lithium qui est de 5.39 eV [11]. Ce laser est collimaté par un diaphragme de 3 mm de diamètre (pour réduire l'ionisation des molécules du vide résiduel).

b) Carte X-T (position en X – Temps de vol)

La figure 11 présente une image en deux dimensions X-T. La dimension X correspond à la position de l'ion frappant le détecteur suivant l'axe X. La dimension T correspond au temps de vol total de l'ion détecté. A droite de la figure 11, un spectre de masse classique en temps de vol, correspondant à la projection de la carte X-T sur l'axe T, est présenté. Les pics correspondant au lithium (7 uma et à son isotope de masse 6 uma), sont présents sur ce spectre respectivement à 4 μ s et à 3.6 μ s environ. Les autres pics du spectre correspondent aux molécules du vide résiduel ionisées par le laser UV.

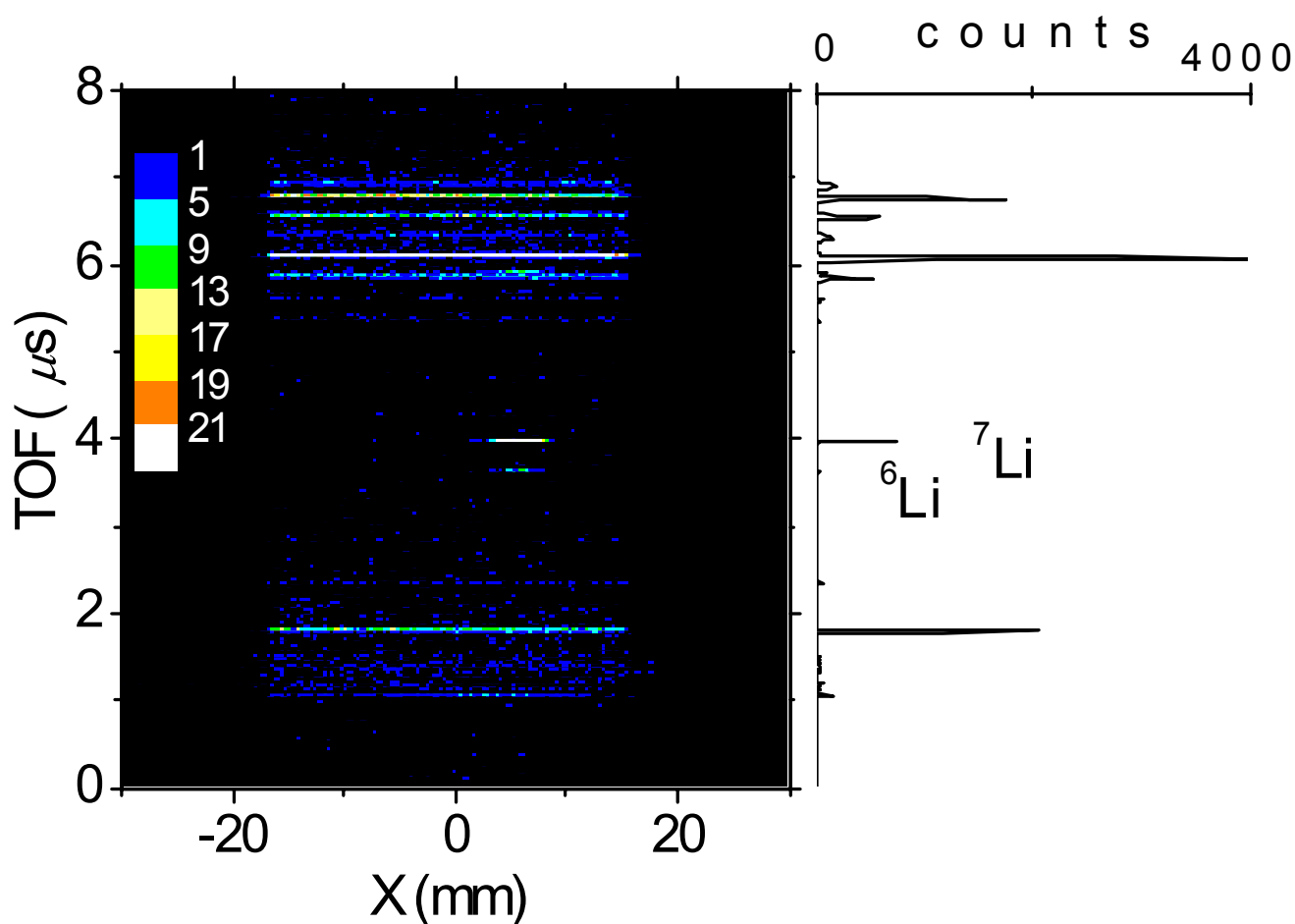


Figure 11 : Image à deux dimensions X-T, pour un jet de Li ionisé à une longueur d'onde $\lambda = 225$ nm L'axe vertical correspond au temps d'arrivée des atomes, et l'axe horizontal correspond à la position X d'impact des ions sur le détecteur.

Une caractéristique importante réside dans l'extension du signal des ions sur l'axe X. Les atomes de lithium appartiennent à un jet atomique collimaté par le système d'écorceurs et des fentes. Ce jet possède une largeur suivant l'axe X de l'ordre de 1 à 2 mm. L'interaction du laser d'ionisation avec ce jet conduit à créer des ions dont l'extension maximale sur X sera de 1-2 mm. Par contre les molécules du vide résiduel sont présentes dans toute la zone d'ionisation et pourront être ionisées tout le long du trajet laser (de l'ordre de 40 mm) et sont donc observées sur tout l'axe X (-15 mm à 15 mm). Ces extensions spatiales différentes sont clairement observées sur la figure 11. Les ions Li^+ sont extraits par le champ du spectromètre de masse à temps de vol, accélérés puis détectés par le système sensible en position. Leurs trajectoires durant le vol, vont être modifiées grâce à la lentille électrostatique amplificatrice. L'image finale sur le détecteur sera amplifiée suivant l'axe X par un facteur ~ 4 . Ce qui donne une extension finale de l'ordre de 5 à 6 mm pour ces ions. Il est à noter que l'image suivant X des ions Li^+ est légèrement décalée à droite (+5.4 mm). Ce léger décalage est induit par un petit angle (selon le plan XZ) du tube de vol libre (cf. chapitre IV).

c) Carte XY d'un nuage d'ions

A présent nous allons sélectionner un nuage d'ions composé par des ions de masse m donnée. Pour cela nous allons sélectionner tous les ions arrivant sur le détecteur entre t et $t \pm \Delta t$ correspondant à $m \pm \Delta m$. Et nous allons étudier le cas d'un nuage d'ions Li^+ , puis ensuite le cas d'un nuage d'ions issu du vide résiduel.

1- Cas d'une molécule d'un jet atomique ou moléculaire

Pour les ions Li^+ , on choisit l'intervalle du temps d'arrivée de l'ion $\{3.9-4.05 \mu\text{s}\}$, et à l'aide d'un logiciel on projette la position en deux dimensions de tous les ions arrivant au détecteur dans cet intervalle de temps, l'image obtenue est présentée dans la figure 12.

La tache ou l'impact des ions de Li qui vient heurter le détecteur, est tracée sur la figure 12. Cette tache est résolue suivant l'axe des X comme l'on a vu dans le paragraphe précédent, mais elle est étendue sur tout le détecteur suivant l'axe Y, le cercle tracé, représente la taille des galettes à micro canaux. La projection de cet impact selon l'axe X est tracée au dessus de l'image.

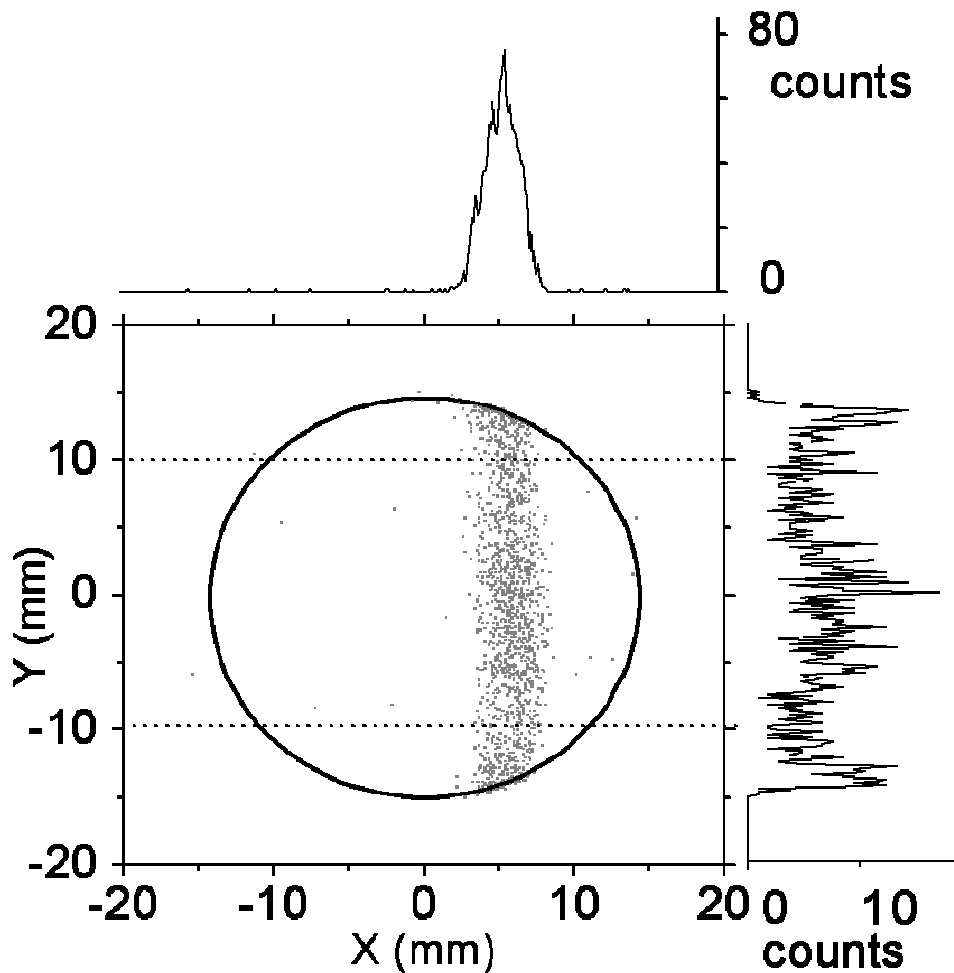


Figure 12 : Image expérimentale des ions de lithium, obtenue par la détection sensible en position PSD, la projection de l'image selon l'axe X correspond au profil tracé au dessus de l'image, la projection de l'image selon l'axe Y correspond au profil tracé à droite, le cercle représente la taille des galettes à micro canaux.

Le profil obtenu est ajusté par une gaussienne afin d'obtenir sa position et sa largeur à mi hauteur. Le résultat est une gaussienne centrée à 5.4 mm environ, et qui a une largeur à mi hauteur de 2.8 mm. L'erreur de cet ajustement du profil, donne la précision de la mesure du profil expérimental du jet.

La projection de l'impact des ions selon l'axe Y correspond au profil tracé à droite de l'image, c'est un profil homogène. On observe des distorsions aux extrémités de ce profil, dues à l'effet de bords subi par les trajectoires des ions dans la région située entre la galette à micro canaux soumise à -2000 V et la grille soumise à 0 V (voir paragraphe PSD). Aussi,

expérimentalement, on prend en compte lors des projections des profils seulement les ions détectés entre -10 et 10 mm suivant l'axe Y, ce qui correspond à la partie de l'impact limitée par les lignes pointillées (figure 12). Cet étalement selon l'axe Y est étonnant. En effet, il devrait avoir une extension finie correspondant à la largeur du faisceau Laser d'ionisation ~ 3 mm. Les simulations faites sur les trajectoires de ions (qu'on verra dans le chapitre IV), montrent que les fils suivant l'axe Y sont équivalents à des micro lentilles cylindriques divergentes éclatant complètement le signal des ions selon cet axe.

2- Cas d'une molécule du bruit de fond

Une image tracée pour des ions de masse 15 uma (CH_3^+ ou NH^+) provenant du bruit de fond (cf. figure 13), montre que ces ions heurtent les galettes à micro canaux en toute position : Pour l'extension selon l'axe Y, c'est l'effet des fils comme on vient de voir pour les ions de Li. Pour l'extension selon l'axe X, c'est l'explication mentionnée dans le paragraphe précédent, (des particules ionisées tout au long de l'axe X du faisceau laser, dans la zone d'extraction du spectromètre de 45 mm de largeur).

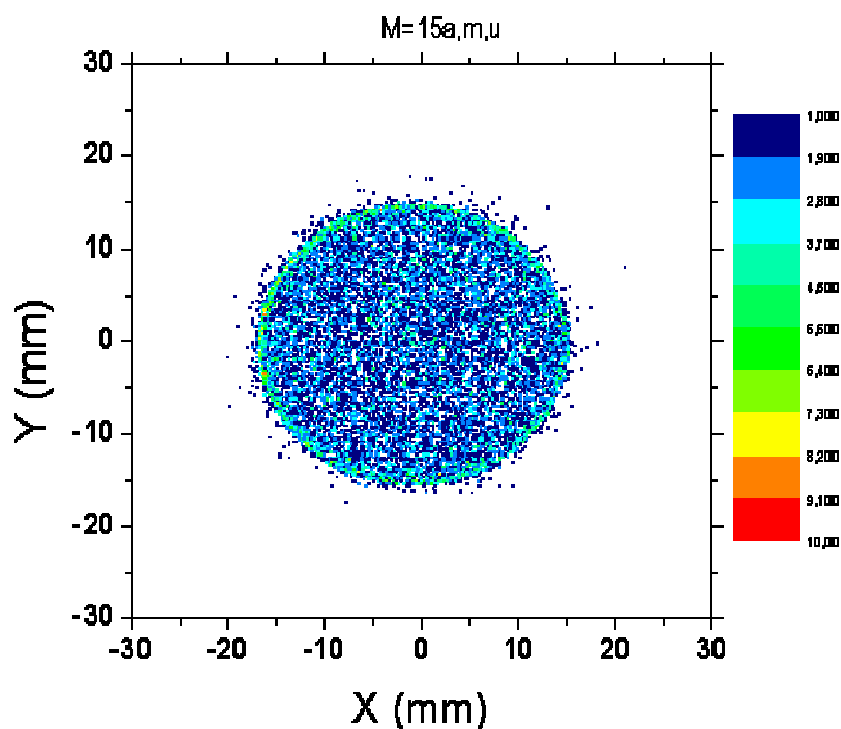


Figure 13 : Image en deux dimensions, détectée pour des ions d'un bruit de fond (masse 15 uma).

d) Déflexion du jet de Li, calibration des mesures de polarisabilité

Une fois le jet produit et détecté, on l'enregistre. On applique ensuite une différence de potentiel U aux bornes des électrodes du déflecteur, ce qui assure la création du champ électrique et de son gradient. On enregistre alors un autre spectre de Li en présence du champ du déflecteur, et nous comparons le résultat par rapport à celui obtenu initialement sans champ ($U=0$). Pour sonder la déflexion il suffit de comparer les profils des ions projetés suivant l'axe X , sans et en présence du champ électrique dans le déflecteur. Ceci pour un même nombre d'ions, obtenu dans les deux cas et qui est typiquement de l'ordre de 1500. Le temps nécessaire pour obtenir ce nombre d'ions dans le cas d'un jet de lithium est d'environ 2 heures. La figure 14 montre l'allure de deux profils obtenus respectivement à 0 et à 25 kV pour les ions Li^+ (7 uma) venant heurter les galettes à micro canaux entre 3.95 et 4.05 μs (temps d'arrivée). On prend en compte uniquement les ions qui se situent de -10 à +10 mm selon l'axe Y du détecteur. La déflexion obtenue est de 3.1 mm. Ceci pour une vitesse de jet, $v = 1584 m/s$.

On peut faire deux remarques :

1-Premièrement, on voit une déflexion dans le sens des X négatives, ce qui est à l'opposée du vrai sens de la déflexion produite dans le déflecteur. En effet on utilise une lentille électrostatique convergente, dont le plan focal se situe avant le détecteur, ce qui donne lieu à des images agrandies et inversées (cf. figure 7).

2-Deuxièmement cette déflexion, qui est caractéristique d'une polarisabilité (chapitre II), est accompagnée d'un faible étalement. Cet étalement provient du fait que les atomes situés aux deux extrémités du jet ne voient pas exactement la même force électrique.

A la sortie du déflecteur, le vol libre de 1.025 m, permet d'agrandir la déflexion par un facteur ~ 15 (cf. Eq.3-3). Après le passage dans la lentille amplificatrice, la déflexion est agrandie par un facteur supplémentaire ~ 3.5 . Ainsi la déflexion observée sur le détecteur sera donnée par :

$$D' = G.K\alpha \cdot \frac{F\nabla F}{mv^2} \quad (\text{Eq.3-8})$$

α étant la polarisabilité statique de l'atome en question, m étant sa masse, v sa vitesse, F et ∇F sont respectivement le champ électrostatique du déflecteur et son gradient.

Connaissant α , m , v , F et ∇F , la mesure de D' sur le détecteur va nous permettre de déterminer avec précision la constante $G.K$.

Pour améliorer la précision sur les mesures de déflexion qu'on réalise sur une particule donnée, on change les différents paramètres de l'équation (3-8) qui influent sur D' , tels que la vitesse et le produit $F.\nabla F$.

Pour le lithium, on a fixé la valeur de la vitesse dans une première expérience à 1584m/s, et on a appliqué successivement aux bornes du déflecteur plusieurs différences de potentiel U (0, 10, 15, 25 kV). Les différents profils ou images obtenus sont translatés l'une par rapport à l'autre suivant l'axe X . On mesure pour chaque cas la déflexion D' . La figure 15 présente la courbe d'évolution de D' par rapport au carré de la différence de potentiel U^2 (qui est proportionnel au produit $F.\nabla F$). On obtient un ensemble de points qui peuvent être ajustés par une droite passant par l'origine. La mesure de la pente de la droite obtenue va donner une meilleure précision sur la valeur $G.K$, plutôt qu'une simple mesure à un champ électrique donné.

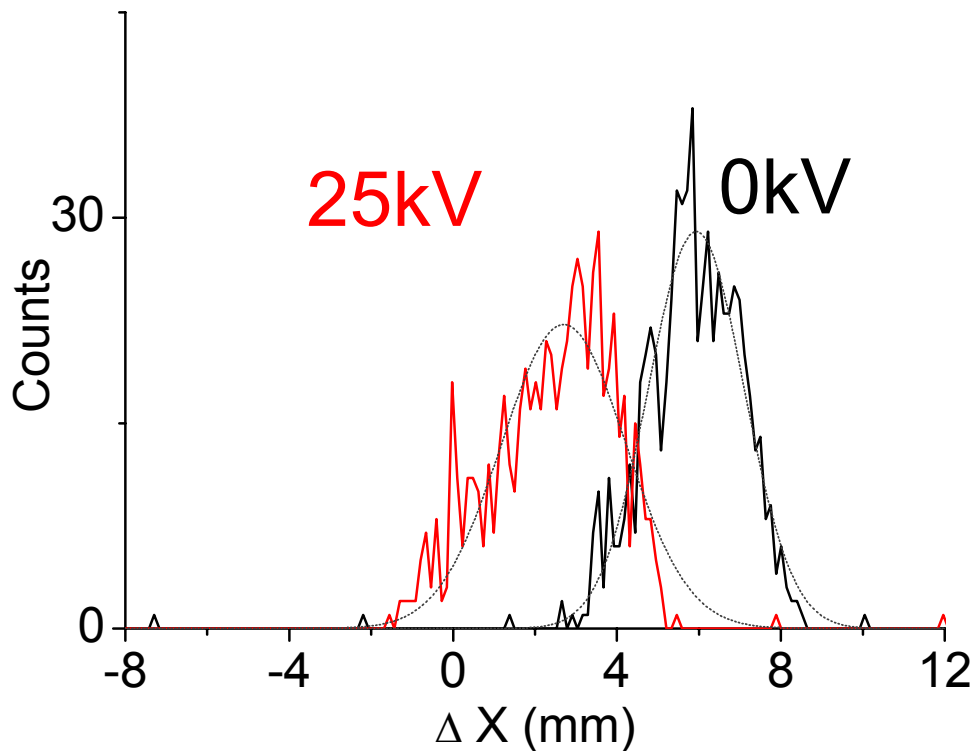


Figure 14 : Profils expérimentaux selon l'axe X de deux jets d'atomes de Li, respectivement avec et sans champ électrique dans le déflecteur. Les tensions indiquées désignent les différences de potentiel U appliquées aux bornes du déflecteur. Les lignes hachurées sont celles de l'ajustement par des gaussiennes.

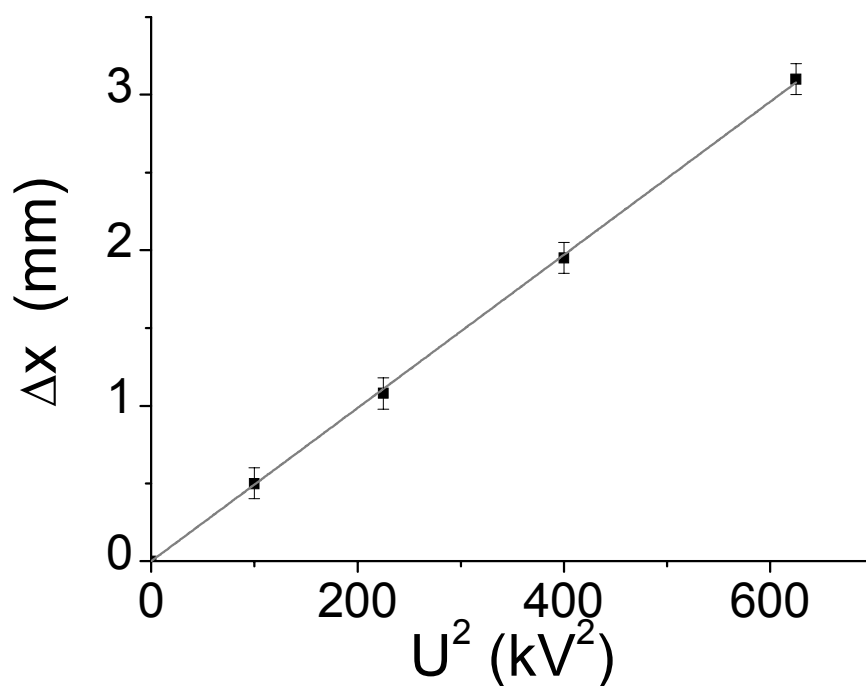


Figure 15 : Déflexion D' ou ΔX , tracée en fonction du carré de la différence de potentiel appliquée au déflecteur, pour un jet atomique de lithium à 1584 m/s. Les points obtenus sont ajustés par une ligne droite passant par l'origine des coordonnées. Les barres d'erreurs sont celles de l'ajustement du profil position par une gaussienne.

Une autre façon d'améliorer cette précision, est de travailler à un champ donné, et de diminuer la vitesse du jet. Cela a pour avantage d'augmenter quadratiquement la déflexion et donc d'améliorer la précision sur la déflexion.

Expérimentalement, une diminution de vitesse est possible lorsqu'on utilise un gaz porteur plus lourd, ce qui signifie une vitesse d'entraînement plus faible de la vapeur produite par la source à vaporisation laser [12]. Pour cela on a utilisé un mélange de gaz inertes, Hélium +Néon ce qui nous a permis d'obtenir des vitesses de jet allant de 1140 m/s à 1680 m/s. Les différentes vitesses ont été obtenues en changeant le rapport de pression de deux gaz utilisés. Les expériences de déflexion du jet à différents champs et gradients électriques sont alors faites pour chaque valeur de vitesse obtenue.

La figure 16 présente l'évolution de la déflexion D' (ou ΔX) obtenue pour une différence de potentiel $U = 25$ kV (appliquée aux électrodes du déflecteur), en fonction de l'inverse du carré de la vitesse. Une évolution linéaire de la déflexion est obtenue comme attendu (Eq.3-8).

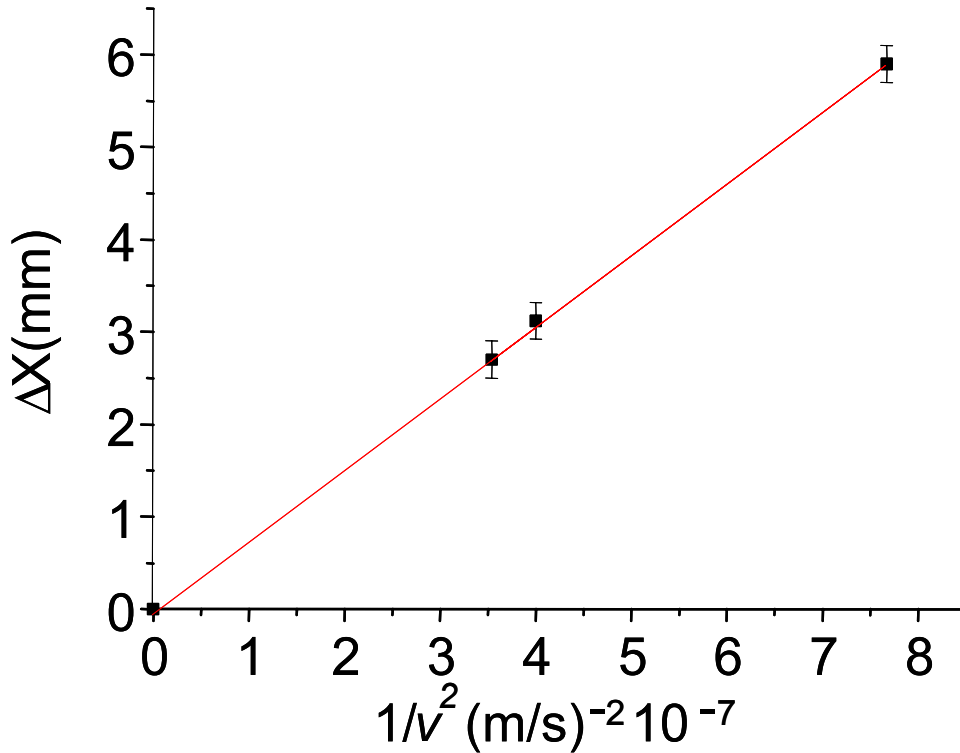


Figure 16 : Déflexion D' ou ΔX , tracée en fonction de l'inverse du carré de la vitesse du jet. Ces déflexions sont faites pour une différence de potentiel $U = 25 \text{ kV}$ appliquée au déflecteur. Les points obtenus sont ajustés par une ligne droite passant par l'origine des coordonnées.

L'ensemble de ces mesures permet d'aboutir à une valeur expérimentale du produit $G.K$ égale à $0.835 \pm 0.075 \text{ m}^2$ [13].

e) Evaluation de l'incertitude sur la mesure de $G.K$

Maintenant nous allons justifier l'erreur obtenue sur la valeur $G.K$. On rappelle l'équation :

$$D' = G.K.\alpha.\frac{F\nabla F}{mv^2} \quad (\text{Eq.3-8})$$

On suppose que l'erreur sur le champ et son gradient, est incluse dans le facteur K lui-même.

L'erreur relative se développe de la manière suivante :

$$\frac{d(G.K)}{G.K} = \frac{d(D)}{D} + 2\frac{d(v)}{v} + \frac{d(\alpha)}{\alpha}. \quad (\text{Eq.3-9})$$

Pour le lithium, $\alpha = 24.3 \pm 0.5 \text{ \AA}^3$, donc $\frac{d(\alpha)}{\alpha}$ vaut $\sim 2 \%$. La vitesse du jet est mesurée (par le hacheur) avec une précision telle que $\frac{d(v)}{v} \sim 1,5 \%$.

La résolution du détecteur sensible en position est de l'ordre de 0.25 mm. Notre mesure de déflexion s'effectue sur un profil du jet (sur un grand nombre d'ions), donc statistiquement on réduit beaucoup cette incertitude qui ne dépasse pas les 100 μm . Cette dernière valeur a été obtenue par l'erreur de l'ajustement d'un profil typique par une gaussienne. Elle peut être considérée comme la limite pour distinguer des profils du jet obtenus à 0 kV (cf. figure 17). La mesure de la déflexion est obtenue en effectuant la différence de deux profils en X. Ainsi l'erreur statistique sur $d(D)$ peut être considérée comme étant $\sim 200 \mu\text{m}$. Finalement, avec les mesures de la déflexion sur le jet de lithium obtenues en faisant varier la vitesse et le champ électrique, $\frac{d(D)}{D}$ est de l'ordre de 4 %. En conclusion $\frac{d(G.K)}{G.K}$ vaut $\sim 9 \%$.

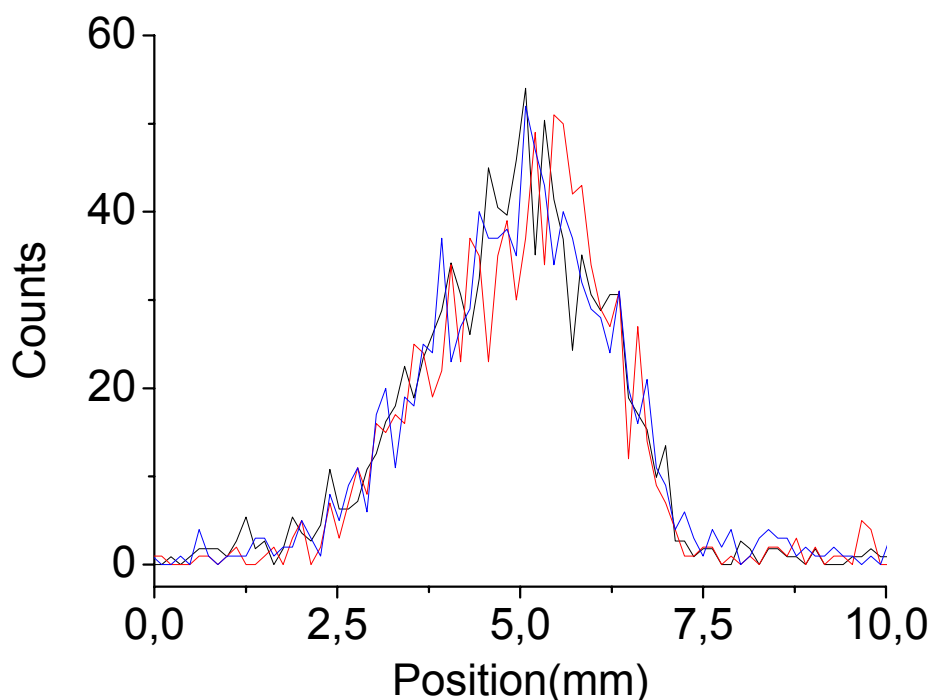


Figure 17 : Trois profils d'un jet de *para*-aminobenzonitrile (PABN), obtenus à 0 kV dans le déflecteur. La limite de distinction de ces profils est de 100 μm .

Il est important de noter que seul le produit $G.K$ (qui inclut la prise en compte des champs de fuite dans le déflecteur et l'incertitude sur la valeur absolue du champ électrique et de son gradient) est calibré expérimentalement. K peut être évalué à partir des dimensions géométriques et G peut être mesuré avec une expérience supplémentaire (cf. paragraphe suivant).

f) Mesure expérimentale de G

Une méthode expérimentale simple est utilisée pour mesurer le facteur d'amplification de la lentille électrostatique G . Il s'agit de couper progressivement le jet moléculaire par une plaque rectangulaire, située dans le plan XZ . Cette plaque peut se déplacer sur l'axe X à l'aide d'une vis micrométrique qu'on l'utilise pour fixer les différentes positions de la plaque. Les profils tronqués ou coupés, amplifiés par la lentille électrostatique, sont alors détectés par le PSD puis analysés. Pour cette expérience un jet de dimère de PABA est produit par la source, sa vitesse sélectionnée et mesurée est ~ 1435 m/s. On avance progressivement le cache pour déterminer la position où le jet commence à être coupé, on la note X_0 . Après on avance le cache dans le sens de X positif (sens de déflexion moléculaire) avec des pas de $100 \mu\text{m}$, avec enregistrement des spectres détectés dans chaque cas. Un exemple de résultats est présenté dans la figure 18. Il s'agit d'un profil du jet initial, et deux autres profils correspondant respectivement à un jet coupé à 400 et à $800 \mu\text{m}$.

La disparition complète du jet est obtenue après un avancement de $1300 \mu\text{m}$ ce qui correspond à la largeur de base réelle du jet dans la zone d'extraction. Par contre le profil initial non coupé, et détecté par le PSD, montre une largeur de 4.55 mm. Le facteur d'amplification G du à la lentille électrostatique peut être donné comme la moyenne des rapports $X-X_0 / 100 \mu\text{m}$. **G vaut 3.5 ± 0.05 .**

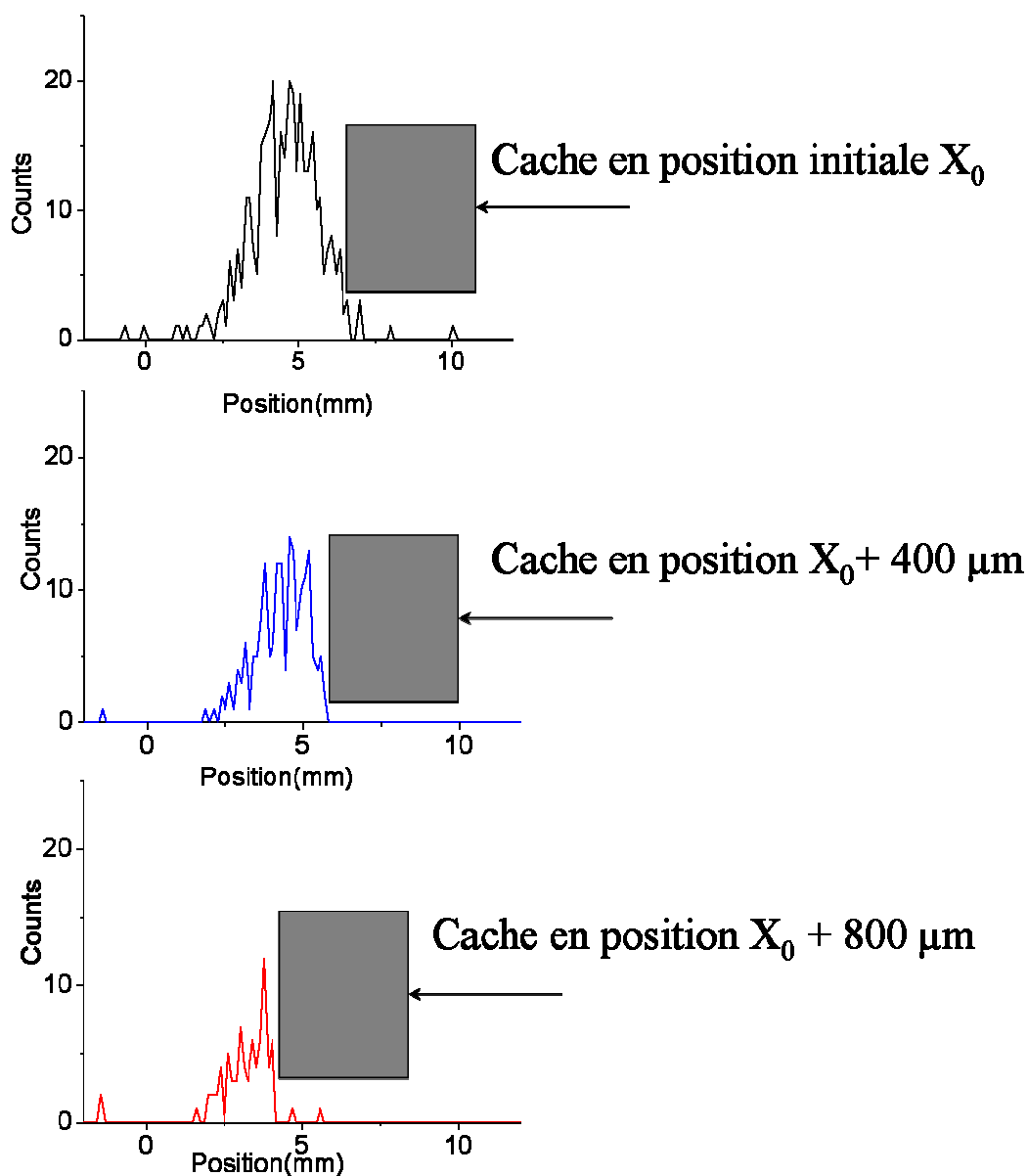


Figure 18 : Trois profils d'un jet de dimère de PABA (1435 m/s), obtenus respectivement à différentes positions du cache.

V. Conclusion

En conclusion, la précision de la calibration de $G.K$ est de 9 %. Cela permet de mesurer à l'aide de la nouvelle détection des polarisabilités et des susceptibilités électriques, avec une précision de l'ordre de 15 %. Cette précision, est de même ordre de grandeur que celle obtenue avec l'ancien système de détection. Mais dans les mêmes conditions un gain d'un facteur 30 sur la résolution en masse a été obtenu durant ma thèse. Dans le prochain chapitre

je vais m'attacher à décrire plus en détail, les trajectoires des ions dans le spectromètre de masse. Cette description sera faite en comparant des images expérimentales à des simulations SIMION. Ce chapitre permettra de mieux comprendre les problèmes que l'on peut rencontrer en utilisant un spectromètre de masse couplé à un détecteur sensible en position, et notamment en terme de distorsions des trajectoires des ions.

Bibliographie

- [1] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. deHeer, and W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* **31**, 2539 (1985).
- [2] W. A. deHeer and P. Milani, *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 670 (1991).
- [3] E. Benichou, Thèse de doctorat, *polarisabilité statique et moment dipolaire électrique d'agrégats d'alcalins*, (1999), Université Claude Bernard Lyon I.
- [4] I. Compagnon, Thèse de doctorat, *Mesure de Dipôle électrique en phase gazeuse : Application aux agrégats et aux biomolécules*, (2003), Université Claude Bernard Lyon 1.
- [5] N. F. Ramsey, *Molecular beams* (Oxford university press, London, 1963).
- [6] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [7] J. Ullrich, R. Moshhammer, R. Doerner, O. Jagutzki, V. Merge, H. Schmidt-Boecking, and L. Spielberger, *J. Phys. B* **30**, 2917 (1997).
- [8] I. M. Ismail, M. Barat, J. C. Brenot, J. A. Fayeton, V. Lepère, and Y. J. Picard, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 043304 (2005).
- [9] R. W. Molof, H. L. Schwartz, T. M. Miller, and B. Bederson, *Phys. Rev. A* **10**, 1131 (1974).
- [10] C. R. Ekstrom, J. Schmiedmayer, M. S. Chapman, T.D.Hammond, and D. E. Pritchard, *Phys. Rev. A* **51**, 3883 (1995).
- [11] C. J. Lorenzen and K. Niemax, *J. Phys. B* **15**, 139 (1982).
- [12] W. D. Hall and J. C. Zorn, *Phys. Rev. A* **10**, 1141 (1974).
- [13] M. AbdElRahim, R. Antoine, L. Arnaud, M. Barbaire, M. Broyer, C. Clavier, I. Compagnon, P. Dugourd, and D. Rayane, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 5221 (2004).

Chapitre IV

Trajectoires d'ions dans un spectromètre de masse à temps de vol. Distorsion d'images et conséquences sur les mesures de déflexion électrique

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit globalement les modifications apportées au montage expérimental permettant de mesurer un dipôle ou une polarisabilité grâce à une détection sensible en position. Cette nouvelle détection permet d'obtenir directement des images de jets moléculaires avec de bonnes performances de spectrométrie de masse.

Cependant les images obtenues sont celles d'ions ayant traversé un spectromètre de masse dans lequel règnent plusieurs zones de champ électrique. La difficulté de ce montage provient des éventuelles distorsions des trajectoires d'ions donnant lieu, sur le détecteur, à une image déformée du jet moléculaire initial. Evidemment de telles distorsions peuvent induire des erreurs sur la mesure de dipôle ou de la polarisabilité.

Le but de ce chapitre consiste à étudier et à quantifier ces effets de distorsions. Pour cela, nous avons adopté une approche couplant l'expérience (par des images d'ions sur le détecteur) et des simulations de trajectoires grâce au logiciel SIMION. Ce logiciel permet de simuler des trajectoires d'ions dans des édifices électrostatiques. Les images d'ions obtenues par simulation pourront être directement comparées à l'expérience. Par cette approche, les effets de dispersion du jet par des fils et par des grilles pourront être appréhendés de manière quantitative. Une meilleure connaissance du domaine d'utilisation de la lentille électrostatique amplificatrice pourra être obtenue. Ainsi grâce aux comparaisons images expérimentales et images SIMION, nous espérons mieux comprendre d'où proviennent ces aberrations, et ainsi pouvoir à terme les minimiser.

Dans ce chapitre, je débiterai par un dispositif simplifié du logiciel SIMION et de son fonctionnement. Je détaillerai comment le spectromètre de masse et ses composants ont été introduits dans SIMION. Puis des comparaisons expériences simulations sur la problématique des fils et des grilles ou encore les aberrations de la lentille sont décrites. Enfin je terminerai sur des expériences permettant de tester la fiabilité des mesures de déflexions faites sur des jets d'agrégats de bromure de césium.

II. Simulations des trajectoires dans le dispositif expérimental : SIMION

Les simulations des trajectoires des ions ont été réalisées sur l'ensemble de notre dispositif expérimental : depuis la zone d'ionisation jusqu'au détecteur sensible en position. Ces simulations permettent une optimisation du montage expérimental et une meilleure compréhension de nos résultats. Elles ont été réalisées avec le logiciel **SIMION 3D version 7.0** (développé par David. A Dahl, dans le Idaho National Engineering Laboratory [1, 2]). Ceci en collaboration avec Laurent Arnaud.

a) Description du logiciel SIMION

C'est un programme de simulation permettant de visualiser les trajectoires des ions sous l'influence de champs électrostatiques ou magnétiques.

Le principe de fonctionnement de SIMION, peut se résumer à travers les trois étapes suivantes :

- 1- Création d'un ensemble d'électrodes et définition des potentiels imposés à ces électrodes.
- 2- Calcul du potentiel électrostatique dans tout l'espace soumis à l'influence des électrodes (résolution numérique de l'équation de Laplace).
- 3- Calcul et visualisation des trajectoires des ions sous l'influence de ces champs électrostatiques.

Un logiciel de simulation numérique tel que SIMION repose sur une discrétisation de l'espace à modéliser, en un ensemble de points qui constituent le maillage. Le potentiel en n'importe quel point à l'intérieur de l'assemblage électrostatique peut être obtenu en résolvant numériquement l'équation de Laplace :

$$\Delta V = 0 \quad (\text{Eq.4-1})$$

et en tenant compte des conditions aux limites imposées par les potentiels des électrodes. L'équation de Laplace découle d'une densité de charge volumique nulle (pas de prise en compte des charges d'espace). Le potentiel en n'importe quel point de l'espace, est défini grâce aux propriétés du potentiel du voisinage.

Dans un espace discret bidimensionnel, l'équation de Laplace est satisfaite lorsque le potentiel de chaque point est estimé comme une moyenne des 4 potentiels des plus proches voisins sur le maillage considéré :

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4} \quad (\text{Eq 4-2})$$

La précision de la résolution numérique de l'équation de Laplace en tout point dépend de la définition de l'échelle du maillage (mm / unité de grille ou mm /g.u.). Cette résolution numérique est réalisée par une technique itérative de différence finie. Ces techniques nécessitant beaucoup de mémoire, imposent des limites sur la taille des maillages utilisés, induisant des limitations sur les résolutions et / ou des espaces simulés.

b) SIMION et notre dispositif expérimental

1- La géométrie des électrodes

Pour simuler les trajectoires des ions avec une bonne résolution dans l'ensemble du volume de notre dispositif expérimental (volume cylindrique de diamètre intérieur ~ 20 cm, et de longueur ~130 cm), nous avons décomposé notre volume en plusieurs sous espaces n'excédant pas la limite de 50 millions de points de SIMION. La résolution dans chacun de ces sous espaces est meilleure que 0.5 mm / g.u. La qualité de la simulation dépend directement du découpage de ces sous espaces et de leurs conditions aux frontières.

Pour notre dispositif expérimental, on a profité de la présence des grilles pour fixer des conditions aux limites précises et réaliser un découpage engendrant le moins de conflits possibles entre les différentes zones. L'ensemble de l'expérience a été découpé en cinq zones :

- 1- La zone d'extraction
- 2- La zone d'accélération
- 3- La zone des plaques de déviation verticales
- 4- La zone de la lentille électrostatique
- 5- La zone du détecteur

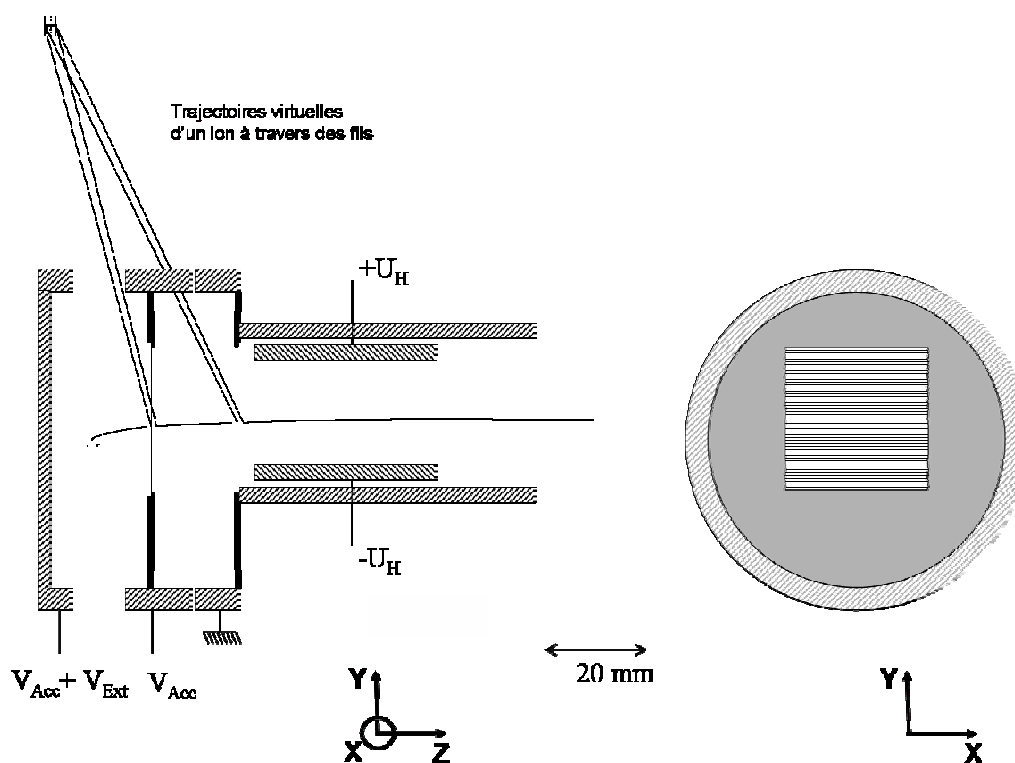


Figure 1 : Schéma des régions d'extraction et d'accélération et des plaques de déviation verticales, du spectromètre de masse. A droite, vue agrandie des fils installés sur les deux plaques du spectromètre, soumises respectivement à V_{ACC} (tension d'accélération) et à la masse. Dans SIMION, la trajectoire d'un ion à travers les fils est calculée spécifiquement dans une zone très petite, à très haute résolution permettant de prendre en compte les effets des "bulles" du champ entre les fils (cf. paragraphe II. b-3). Un exemple de trajectoire d'ion dans ces régions est tracé ($m=261$ uma, $v = 1485$ m/s, $V_{ex} = 370$ V, $V_{acc} = 3500$ V, $U_H = 70$ V).

Les 2 premières parties constituent le spectromètre de masse à temps de vol (cf.figure1). Il s'agit de 3 plaques (électrodes) planes, circulaires, de diamètre 57 mm et d'épaisseur 2 mm, soumises respectivement : à une tension extractrice ($V_{ext}+V_{acc}$), à une tension accélératrice V_{acc} , et à la masse (potentiel nul). Les distances séparant les plaques d'extraction–accélération et accélération–masse, sont respectivement 18 mm et 10.5 mm. Ces plaques sont ouvertes pour laisser passer les ions, et des grilles (fils) sont installées sur les parties ouvertes pour délimiter les champs (les effets de ces grilles ou des fils seront discutés dans une partie ultérieure). Les deux plaques de déviation verticales ont une forme rectangulaire (70×35 mm) distantes l'une de l'autre de 20 mm (figure1). Elles sont soumises respectivement à $\pm U_H$.

Une lentille électrostatique convergente, est placée à ~ 25 cm de la plaque d'extraction du spectromètre de masse. Elle est composée (comme le montre la figure 2), de trois électrodes rectangulaires comportant une ouverture (5 × 10 cm) : l'électrode du milieu est soumise à une tension de 2500 V, les deux autres sont mises à la masse. La distance focale de cette lentille

est relativement courte, et le plan focal se situe avant la détection sensible en position. Ce qui conduit à un agrandissement et à une inversion des images du jet au niveau du détecteur. Le détecteur sensible en position PSD est placé à 1385 mm de l'axe du laser d'ionisation (milieu de la zone d'extraction).

Toutes les caractéristiques géométriques des électrodes prises en compte dans les simulations ont été mesurées sur chacun des éléments utilisés dans l'expérience. Le découpage a permis d'obtenir des résolutions dans les différentes zones allant de 0.1 à 0.5 mm / g.u. Notons qu'une extension volontairement exagérée des zones non bordées par une grille, permet de prendre en compte au mieux les champs de fuites. Le calcul du potentiel en chaque point de l'espace a été réalisé par SIMION à partir des géométries des électrodes décrites ci-dessus.

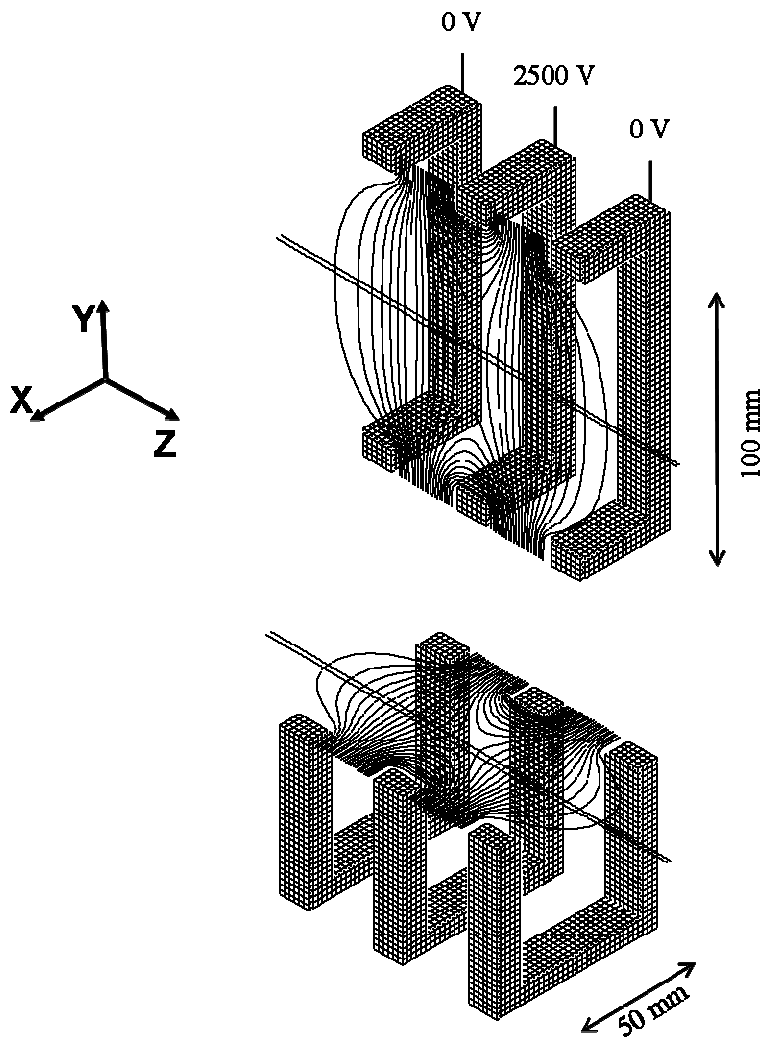


Figure 2 : Schéma des deux vues de coupe de la lentille électrostatique, suivant les plans YZ et XZ. Les lignes des équipotentielles sont tracées dans les deux plans, elles sont séparées de 100V. Un exemple de trajectoires de deux ions de gly-trp⁺ à 1485m/s, est présenté.

2- Le jet d'ions

Afin de simuler aux mieux nos expériences, un programme permettant de générer aléatoirement un jet d'ions au niveau de la zone d'extraction a été réalisé. La forme du jet d'ions correspond à l'intersection du jet de molécules neutres (section rectangulaire de largeur 1.4 mm) et du faisceau laser (section cylindrique de diamètre 3 mm). Le jet des neutres est collimaté initialement par 2 fentes de largeur 0.35 mm, séparés de 600 mm. La densité à l'intérieur du jet n'est donc pas homogène. La figure 3 montre un schéma du jet collimaté par les deux fentes et arrivant à la zone d'ionisation ou d'extraction.

Un calcul simple de géométrie, montre qu'il s'agit de deux zones où la densité du jet est soit minimale (1.79 mm), soit maximale (0.35 mm). En première approximation, le profil du jet résultant à une forme de trapèze, dont la largeur moyenne est de 1.4 mm (cf. figure 4). Les ions sont donc générés aléatoirement au niveau de l'interaction avec le laser, en respectant la densité trapézoïdale de la figure 4, et en ajoutant en plus des dispersions sur les vitesses ($\Delta v/v = \pm 2.5\%$) et des angles du cône d'émission ($\pm 0.5^\circ$).

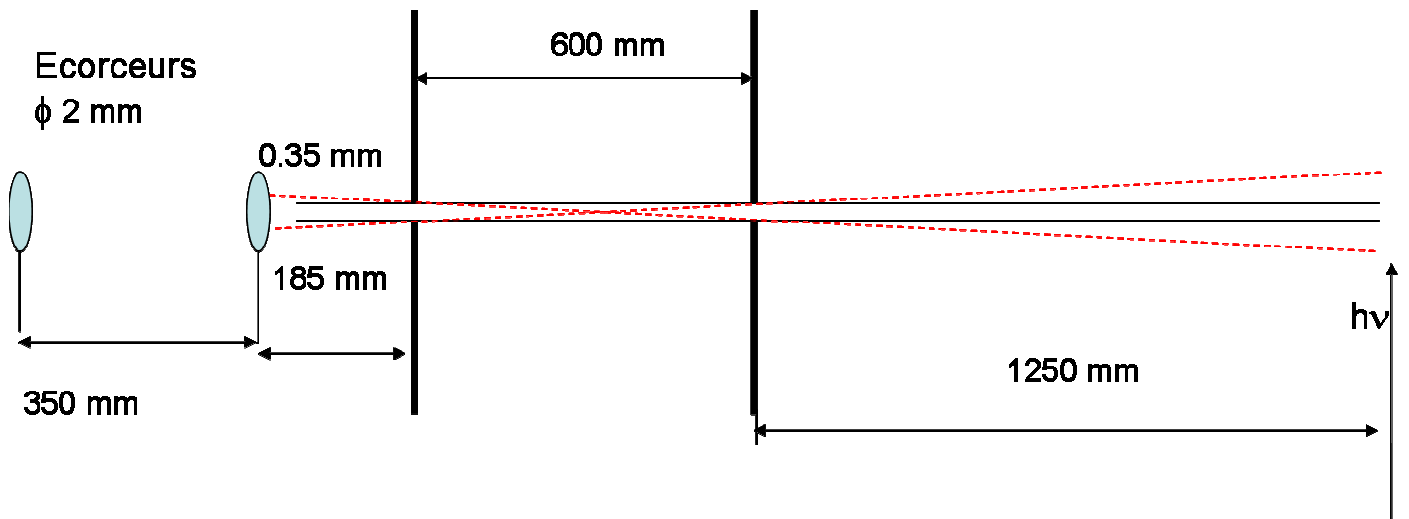


Figure 3 : Schéma du jet collimaté par les fentes. En pointillés sont les jets extrêmes, et en ligne continue c'est le jet central. (Les distances ne sont pas à l'échelle).

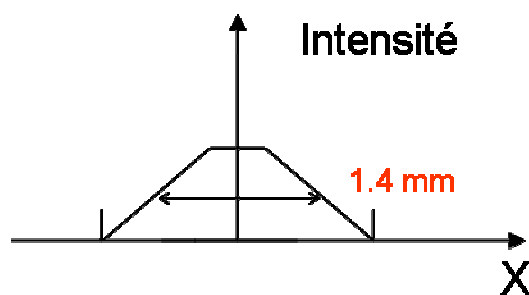


Figure 4 : Schéma du profil du jet suivant l'axe X, obtenu d'après le modèle géométrique.

3- Les grilles réelles ou idéales

Des grilles sont usuellement utilisées au niveau des spectromètres de masse à temps de vol pour définir précisément les zones d'extraction et d'accélération. Ceci est indispensable pour avoir une bonne résolution temporelle.

i) Problématique des fils ou des grilles

L'utilisation des grilles induisant la présence de « micro- lentilles » dues aux champs de fuite à travers les mailles de ces grilles provoque une distorsion des trajectoires des ions [3]. De plus, par simple effet d'ombrage, les grilles diminuent la transmission. La présence des grilles peut aussi altérer la résolution des spectres de masse obtenus [4]. Ceci rend critique l'utilisation des grilles dans notre dispositif expérimental, où on s'intéresse à la position des ions, et à la forme du jet. Pour éviter ces effets, une solution est d'utiliser des instruments sans grilles [5] comme par exemple dans le domaine de la spectrométrie « MALDI-TOF-MS » : (désorption laser assistée par matrice, couplée à un spectromètre de masse à temps de vol), où les ions sont générés directement sur la plaque d'accélération du spectromètre, et ont donc tous le même potentiel initial. Dans notre configuration expérimentale la dispersion spatiale du jet ne permet pas la définition d'un seul potentiel initial [6] .

En conclusion, l'utilisation des grilles est indispensable pour limiter « proprement » les champs de fuite dans les différentes zones du spectromètre de masse, mais la présence de ces grilles va imposer une dispersion en position importante au niveau du détecteur dans les deux directions X, Y. Dans notre configuration expérimentale, nous avons une direction à privilégier (celle de la déflexion moléculaire) en limitant au mieux les effets néfastes de

dispersion liée à la présence des grilles ; c'est pourquoi les grilles ont été remplacées par des réseaux de fils parallèles à l'axe X de déflexion.

ii) Grilles idéales

Par défaut, les grilles utilisées dans SIMION sont considérées comme « idéales », elles imposent des valeurs de potentiel mais ne perturbent en rien le déplacement des ions (transmission à 100 % et pas d'effet de micro-lentilles). Comme on l'a vu ci-dessus cette approximation des grilles idéales est particulièrement fautive quand on s'intéresse à la position du jet.

iii) Grilles réelles

Le problème intrinsèque à la simulation de l'effet réel des grilles provient de la différence d'échelle entre la zone simulée (grandeur de l'ordre du cm) et celle de la zone entourant un fil de la grille (grandeur de l'ordre de μm). Afin de contourner ce problème, Colby et collaborateurs en 1996 ont proposé une nouvelle approche pour simuler l'effet des fils sur les trajectoires des ions [7]. Ils mettent en place une zone de volume très restreint (permettant d'avoir une résolution de l'ordre de quelques μm /g.u) contenant une grille réelle (zone élémentaire) et deux autres plaques (cf. figure 5). Cette zone à résolution élevée, permet de simuler l'effet réel sur les trajectoires des ions de la micro-lentille présente entre les fils (les équipotentielles forment une " bulle") et dont la force est directement fonction du gradient de potentiel de part et d'autre de la grille. Colby et collaborateurs, grâce aux deux plaques placées de part et d'autre de leur montage virtuel (figure 5) imposent le gradient de potentiel effectivement présent de chaque côté de la grille.

Pratiquement, lors des simulations des trajectoires des ions traversant une grille, les différentes étapes proposées par Colby sont :

- Détection de la présence d'une grille (changement brusque du gradient).
- « Transport » dans la zone à haute résolution, contenant la grille réelle.
- Génération aléatoire de la position par rapport à la maille de la grille.
- Passage à travers la grille → modification de la vitesse (norme et direction)
- Retour dans l'espace de simulation en conservant les modifications sur la vitesse.

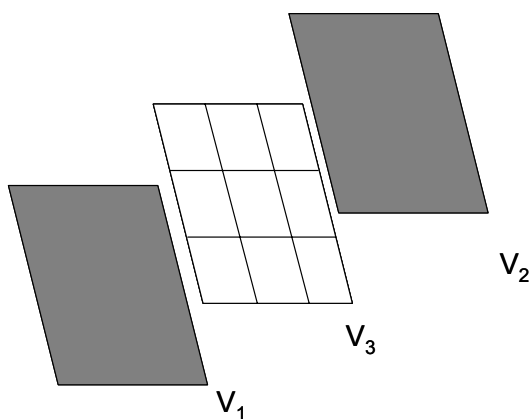


Figure 5 : Schéma, de grille virtuelle entre deux électrodes virtuelles soumises respectivement à des potentiels V_1 , V_2 , V_3 .

Dans l'équipe, nous avons repris la même approche en améliorant la procédure de Colby à 2 niveaux :

- Détection de la grille en avance (1 pas de temps) permettant d'éviter les erreurs sur le TOF associé à la phase de transfert.
- Prise en compte des effets de la grille sur la vitesse et sur la position, d'où une reconstruction de la trajectoire plus rigoureuse au niveau du passage de la grille.

III. Dispersion du jet par les fils

Notre montage expérimental permet d'avoir accès à la position et à la forme du jet après le passage des fils. Il rend possible une validation expérimentale directe des simulations de l'effet des fils sur les trajectoires des ions (cf. III-a). Une fois cette validation réalisée, les simulations de la dispersion du jet par les fils vont permettre de tester différents systèmes de fils ou de grilles mais aussi de mieux comprendre les formes des taches expérimentales observées (cf. comparaison expérience / simulation décrite ci-dessous).

a) Dispersion du jet suivant Y. Validation expérimentale des simulations de l'éclatement du jet par les fils

1- Nécessité de l'expérience

Les simulations montrent qu'une distorsion des trajectoires des molécules, suivant l'axe Y perpendiculaire aux fils, conduit à un éclatement du jet, de l'ordre de quelques dizaines de

mm suivant cet axe. Notre détecteur circulaire (galette à micro canaux) qui a un diamètre de 30 mm, va être incapable de visualiser la totalité de l'impact des ions. Donc il va falloir une expérience spécifique capable de mettre en évidence cet éclatement, et de valider la valeur de l'extension de la tache prédite par les simulations. Rappelons que le jet est dirigé initialement suivant l'axe Y dans le sens positif, et que les plaques de déviation verticales installées au dessus du spectromètre, créent un champ électrique dirigé dans le sens des Y négatif pour compenser l'effet de la vitesse initiale du jet.

L'idée est de faire varier les tensions appliquées aux plaques de déviation verticales du spectromètre, afin de pouvoir projeter l'intégralité de la tache sur le détecteur. Il suffira alors de comparer expériences et simulations pour les valeurs des tensions sur les plaques permettant de visualiser les deux extrémités de la tache sur le détecteur. Cette expérience est une validation directe des simulations de l'éclatement du jet par les fils. On l'a réalisé avec un jet de dimère de PABA.

2- Comparaison expérience / simulation : dimère de PABA

Pour produire un jet de dimères de PABA, on prépare un barreau de PABA ($M = 274$ uma) comme déjà vu précédemment, mais cette fois en doublant le pourcentage massique de la poudre de PABA. Ceci a pour but de favoriser le phénomène de dimérisation. Les tensions appliquées au spectromètre sont focalisantes ($V_{ext} = 370$ V, $V_{acc} = 3500$ V). La vitesse du jet mesurée par le hacheur mécanique est de 1435 m/s. La valeur optimale des tensions U_H appliquées aux plaques de déviation verticale, est de 50 V, ceci correspond au maximum de signal obtenu sur l'ion de $(PABA)_2^+$. Cette tension doit imposer alors une tache du jet centrée sur notre détecteur. En faisant varier progressivement cette tension de 10 à 100 V, la tache du jet correspondant à chaque cas doit occuper une position différente sur l'axe Y. Les résultats sont illustrés sur la figure 6.

A 10 et 100 V, on ne détecte pas de signal. Pour une tension de 10 V, le champ électrique correspondant, n'est pas du tout suffisant pour compenser l'effet de la vitesse initiale du jet. Les ions alors frappent au-dessus du détecteur. Pour une tension de 100 V, le champ électrique correspondant est trop fort par rapport à l'énergie cinétique en question, les ions cette fois sont partis dans le sens des Y négatifs, au-dessous du détecteur.

En augmentant progressivement la tension U_H de 20 V à 90 V, les ions commencent à dévier de plus en plus dans le sens du champ électrique créé par les plaques de déviation verticales.

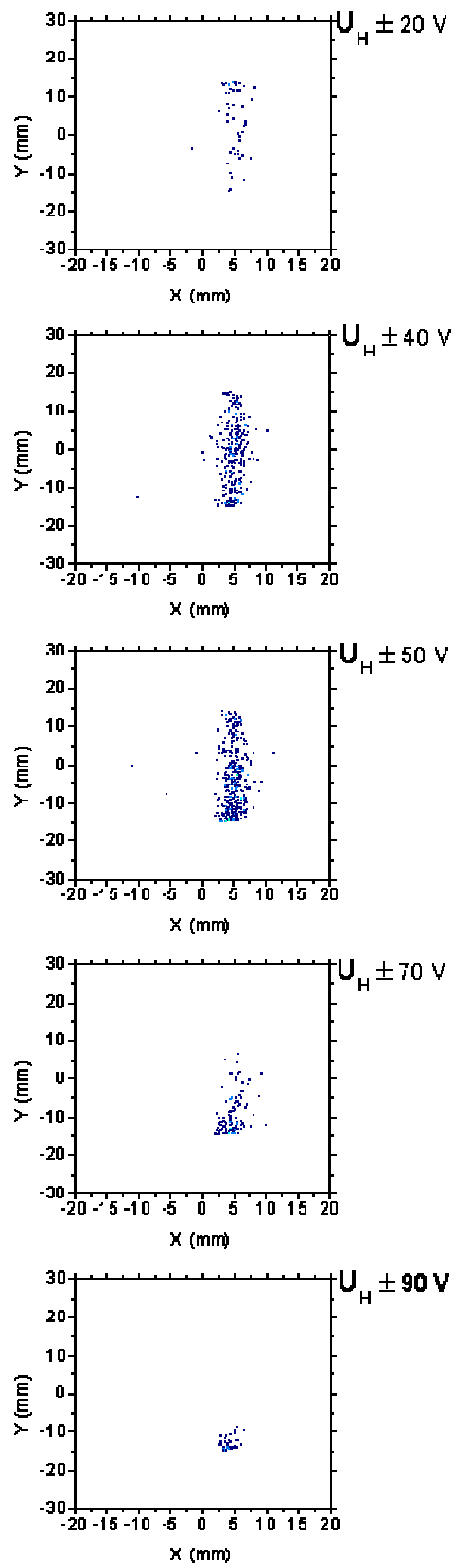


Figure 6 : Images des différentes taches du jet d'un dimère de PABA. Les tensions appliquées aux plaques de déviation verticales, sont indiquées pour chaque cas, à droite de l'image correspondante.

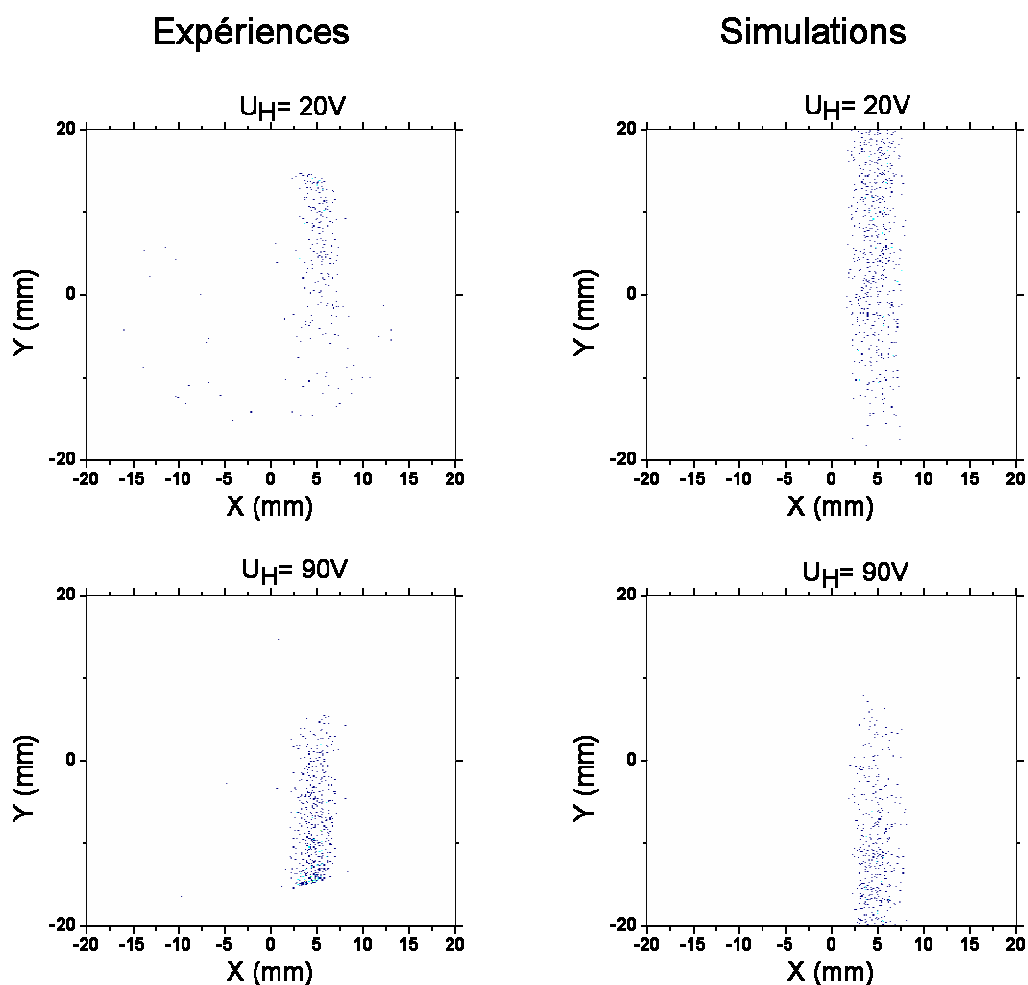


Figure 7 : Comparaison des différentes images d'un jet de dimère de PABA, obtenues par expérience et par simulation (tensions du spectromètre sont focalisantes ; lentille électrostatique appliquée ; Vitesse du jet = 1485 m/s). Les tensions appliquées aux plaques de déviation verticales, sont indiquées pour chaque cas, en dessus de l'image correspondante.

Les taches correspondantes vont se déplacer dans le sens de Y négatif. Vers 50 V la tache est centrée sur le détecteur (maximum de signal), l'image correspondante visualise seulement la partie détectée qui s'étend sur tout le détecteur. Si on continue à monter les tensions, le jet va commencer à se diriger vers les Y négatifs jusqu'à ce qu'on visualise l'extrémité haute de la tache (ce qui est les cas de 90 V, voir figure 6). Le même phénomène apparaît à 20V lorsque le jet part dans l'autre sens (Y positif). La petite partie du jet est alors détectée par le PSD et le reste des ions passent au dessus du détecteur vers les Y positifs.

Des simulations ont été faites pour le même jet de dimère de PABA à 1485 m/s, à travers le spectromètre de masse à temps de vol, et en présence de la lentille électrostatique. Comme pour l'expérience précédente, on fait varier la tension des plaques de déviation et on repère le signal sur le détecteur pour les deux valeurs permettant de visualiser expérimentalement les

extrémités de la tache des ions (20 et 90 V). La comparaison expériences / simulation est présentée dans la figure 7. Il s'agit de deux images expérimentales du jet obtenues respectivement à 20 et à 90 V, et de deux autres images correspondantes obtenues par simulation. On remarque que les simulations reproduisent bien les extrémités des taches expérimentales ce qui confirme quantitativement l'effet des fils sur l'éclatement du jet.

b) Simulations des trajectoires de gly-trp⁺ à travers différents systèmes de fils et de grilles

Les simulations de Colby, ont montré une déflexion ou une distorsion des trajectoires des ions selon les deux directions X, Y perpendiculaires à la direction d'arrivée des ions Z. Cette distorsion, dépend des gradients de champs de part et d'autre de la grille. Dans notre équipe nous avons testé grâce aux simulations différents systèmes de grilles et de fils afin de valider le choix des fils utilisés dans le montage expérimental.

1- Cas des grilles

Dans le but de visualiser les effets dramatiques de la distorsion des trajectoires des ions associée à la présence de grilles dans le spectromètre de masse à temps de vol, on a simulé les trajectoires d'un jet de gly-trp⁺ à travers une grille idéale (pas d'effet de distorsion) puis à travers une grille classique.

La grille idéale n'existe pas expérimentalement, c'est une possibilité de SIMION permettant de limiter proprement les champs sans subir les effets des micro-lentilles entre les fils de la grille. Cette grille "idéale" permet d'avoir la forme de la tache sur le détecteur sans aucun effet de distorsion. La grille réelle a la géométrie des grilles utilisées dans différents domaines de spectrométrie. Nous avons choisi des fils de 16 µm de diamètre avec des ouvertures carrées de 368 µm. Les résultats des simulations sont présentés dans la figure 8 :

- 8 a) grille idéale : La zone d'impact correspond directement à la projection de la zone ionisée sur le détecteur. La tache est de faible extension et non déformée. La transmission est de 100 %.

-8 b) grille réelle : La zone d'impact est déformée dans les deux directions. La tache s'étale sur une surface 50 à 100 fois plus importante que dans 8 a). La transmission de 87 % correspond bien à l'effet d'ombrage des deux maillages en série.

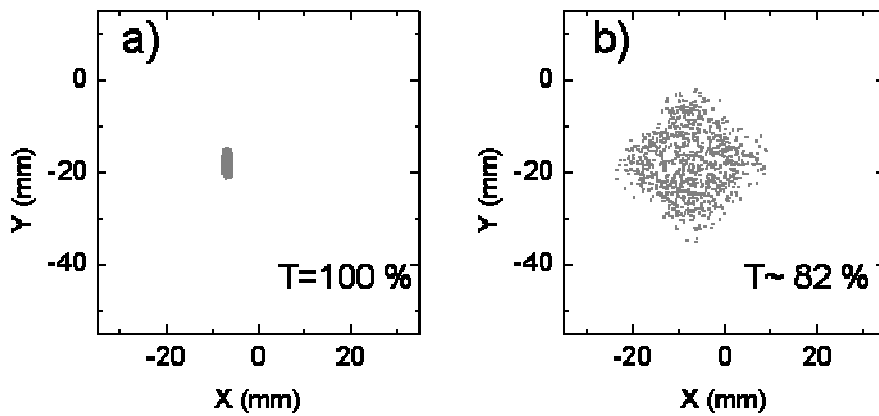


Figure 8 : Images du jet gly-trp⁺, obtenues en traversant respectivement une grille idéale (cas a), et une autre grille typique formée de fils de 16µm de diamètre avec des ouvertures carrées de 368µm (cas b).

2- Cas de fils

Les simulations ont été faites avec un système de fils de 50 µm de diamètre chacun, et un espacement de 500 µm entre fils. Ce système est perpendiculaire à l'axe du jet initialement neutre (Y). L'idée est de faire varier ces dimensions pour voir comment évolue cet effet de distorsion du jet selon l'axe perpendiculaire aux fils. Les tensions appliquées au spectromètre de masse, sont celles qui satisfont aux conditions de focalisation de Wiley-MacLaren [8]: soit $V_{ext} = 370$ V, $V_{acc} = 3500$ V, avec des tensions verticales : $\pm U_H = 70$ V. Le jet utilisé est celui de gly-trp⁺ (261uma) avec les caractéristiques déjà vues précédemment. Le résultat de l'image est présenté dans la figure (9 a). Il s'agit d'une tache d'ions relativement résolue sur l'axe X (quelques mm). Mais une grande dispersion des ions est observée suivant l'axe Y. En diminuant successivement l'espacement entre les fils, les simulations ont montré qu'on arrive à réduire la dispersion suivant l'axe Y, mais à ce moment là, une réduction de transmission des ions est alors obtenue. Pour éviter cela, on doit diminuer à la fois le diamètre des fils et l'espacement entre les fils voisins. Un exemple de résultats obtenus est présenté dans la figure 9. Il s'agit des différentes images obtenues du jet de gly-trp⁺, à travers trois systèmes de fils. a) c'est le cas de notre montage expérimental : fils de diamètre 50 µm, espacés l'un de l'autre de 500 µm. Une extension du jet (selon l'axe Y) de 60 mm est observé. La transmission des ions à travers ces fils est indiquée en bas de l'image : $T \approx 81\%$. En b) une réduction de l'extension est observée lorsqu'on diminue l'espacement entre les fils à 400 µm. Par contre la

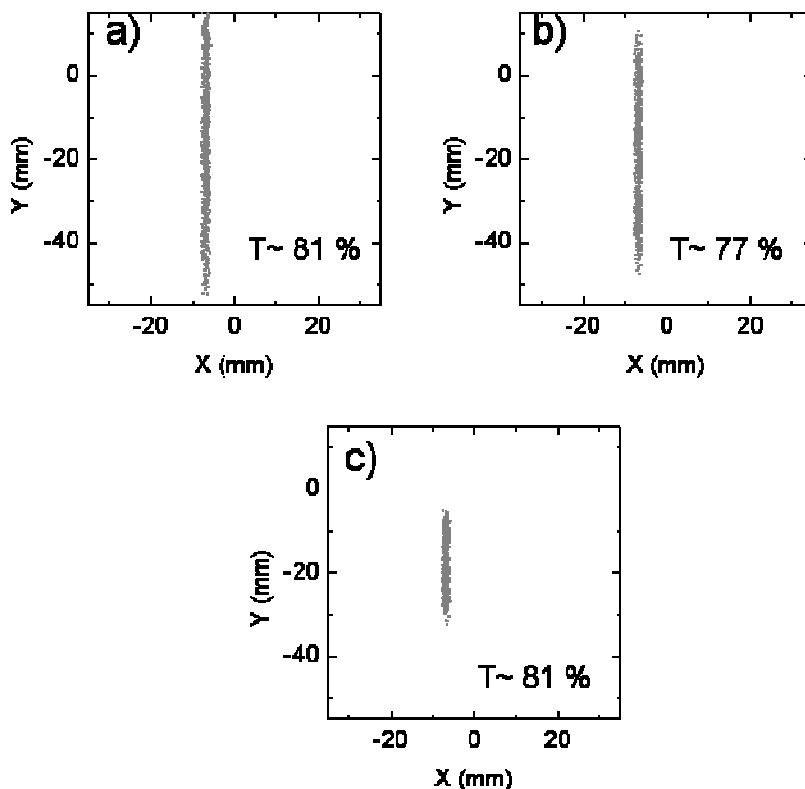


Figure 9 : Images du jet de gly-trp⁺, obtenues en utilisant différents systèmes de fils. a) cas des fils de 50 μm de diamètre, espacés de 500 μm ; b) cas des fils de 50 μm de diamètre, espacés de 400 μm ; c) cas des fils de 16 μm de diamètre, espacés de 160 μm . Les diverses transmissions des ions T, correspondante à chaque cas, sont indiquées en bas de chaque image à droite.

transmission ainsi obtenue est réduite à 77%. Pour continuer à gagner sur la réduction de la tache sans dégradation de la transmission il suffit de réduire simultanément et le diamètre de fils et l'espacement entre eux. La figure 9 c) montre l'image obtenue avec des fils de 16 μm de diamètre, espacés de 160 μm . L'extension du jet cette fois est réduite à 26 mm pour une transmission de 81 %. Notons qu'expérimentalement, la construction d'un réseau de fils de faible diamètre et faiblement espacés en restant parallèles n'est pas aisée. Nous avons opté pour le meilleur compromis, à savoir des fils de 50 μm de diamètre et espacés de 500 μm .

c) Dispersion temporelle / résolution en masse, simulation et expérience.

Après les études précédentes consacrées à la caractérisation de la dispersion spatiale du jet liée à la présence des fils, nous allons étudier les effets de ces fils sur la résolution en masse.

L'expérience est alors réalisée avec un jet de ala-trp (2/3 celluloses+1/3 de ala-trp), mélangés et comprimés à 10^4 bars sous la presse mécanique). Les tensions utilisées sont : $V_{ext} = 370$ V, $V_{acc} = 3500$ V, avec des tensions verticales $\pm U_H = 80$ V. Les ions traversent les fils (diamètre $50 \mu\text{m}$; espacement $500 \mu\text{m}$) pour être détecté par le PSD. Le spectre de masse obtenu est présenté dans la figure 10 a). Expérimentalement la distribution isotopique est bien résolue (les masses indiquées sont les masses exactes).

Parallèlement à l'expérience, les simulations sont réalisées dans les mêmes conditions que celles de gly-trp, (uniquement avec un changement de la masse : $M_{\text{ala-trp}} = 275$ uma). Les mêmes tensions V_{ext} et V_{acc} sont utilisées dans le spectromètre de masse ; les tensions des plaques de déviation verticales sont $\pm U_H = 80$ V. Les simulations permettent de faire voler un jet de ala-trp⁺ à travers une grille idéale puis à travers un système de fils (diamètre $50 \mu\text{m}$; espacement $500 \mu\text{m}$).

Les résultats des simulations montrent qu'à travers une grille idéale la résolution en masse obtenue, $\frac{m}{\Delta m}$ est de l'ordre de 3000 (cf. figure 10 c). Cette simulation donne accès à la résolution optimum de notre système pour des conditions de focalisation données (pas d'effets dispersifs liés à la présence des grilles). En simulant les effets "réels" des fils, le spectre de masse obtenu (cf. figure 10 b, ligne pointillée) présente des pics relativement larges, une dégradation de la résolution est observée. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par Selby et collaborateurs [9], qui ont montré que l'utilisation d'un système de fils ou d'une grille réelle, provoque un éclatement du jet avec une dégradation de la résolution en masse. Par contre, cette simulation donne des pics beaucoup plus large que les pics expérimentaux (cf. figure 10 a). Ceci est dû au fait que pour les résultats de cette simulation nous avons pris en compte tous les ions sortant du temps de vol (2435 ions sur 3000) alors que ces ions sont distribués spatialement selon une grande tache (comme on l'a vu précédemment), qui dépasse largement la taille du détecteur expérimental. Pour être cohérent avec le cas expérimental, on a repris la même simulation mais en ne prenant en compte que les ions qui peuvent être détectés réellement, c'est-à-dire ceux arrivant au centre sur un disque de 30 mm de diamètre (504 ions sur 3000). Le spectre de masse résultant est celui qui est tracé en ligne continue dans la figure 10 b). Une grande amélioration de la résolution en masse est obtenue, et elle devient comparable à la résolution expérimentale (cf. figure 10 a).

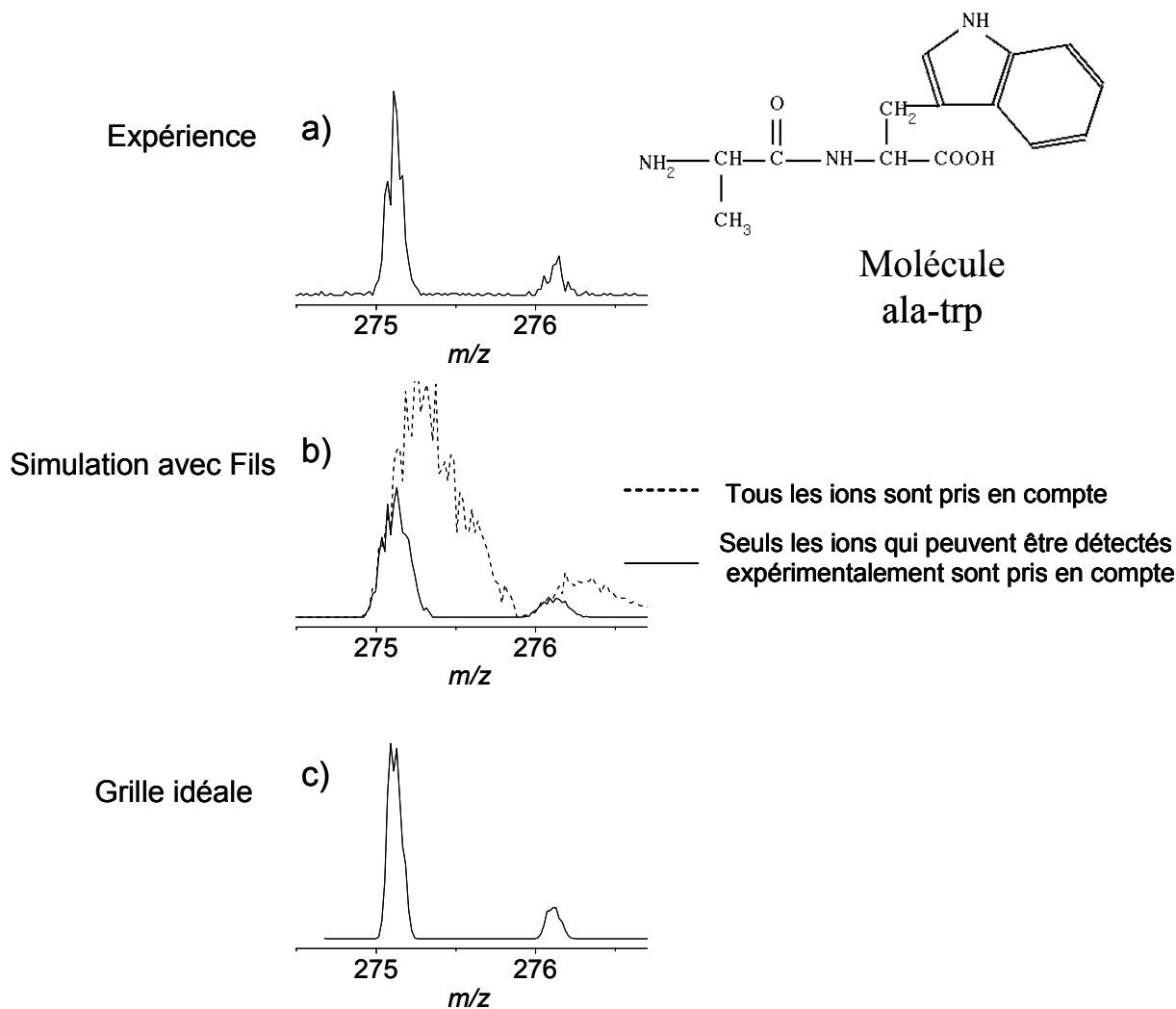


Figure 10 : Différents spectres de masse d'un jet de ala-trp⁺, obtenus en traversant respectivement une grille idéale (cas c) ; un système de fils de 50 μm de diamètre, espacement 500 μm (cas b) : en ligne pointillée tous les ions traversant les fils sont pris en compte ; en ligne continue 504 ions sont pris en compte à partir de 3000 ions initiaux. Dans a) on présente le spectre obtenu expérimentalement. L'échelle en abscisse est agrandie pour mieux visualiser la résolution en masse dans chaque cas.

d) Influence des tensions extraction accélération sur la dispersion d'ions par les fils : comparaison expérience / simulation

1- Choix de tensions et spectre de masse.

Dans cette dernière partie on s'est intéressé à rendre compte quantitativement de l'effet des tensions appliquées aux électrodes du spectromètre de masse. En effet la force des micro-lentilles créée au niveau des fils est liée à la différence des gradients de potentiel de part et d'autre des fils. Les expériences ont été réalisées avec un jet de gly-trp ($M = 261$ uma) pour deux jeux de tensions d'extraction et d'accélération (les tensions et les champs électriques sont

récapitulés dans le tableau 1). Le premier couple de tensions satisfait aux conditions de focalisation de Wiley-MacLaren, et il est toujours fixé dans nos expériences à : $V_{\text{Ext}} = 370 \text{ V}$, $V_{\text{Acc}} = 3500 \text{ V}$, avec des tensions verticales : $\pm U_{\text{H}} = 70 \text{ V}$ qui conviennent à l'énergie cinétique du jet utilisé. Le deuxième couple de tensions a été choisi afin d'obtenir le même gradient de potentiel électrique dans les deux régions d'extraction et d'accélération et fournir ainsi aux ions la même énergie cinétique à la sortie de la région d'accélération, ce qui aboutit à une réduction importante d'effet de micro-lentilles des fils sur la distorsion des trajectoires des ions. Donc pour cette deuxième expérience on a choisi : $V_{\text{Ext}} = 2764 \text{ V}$, $V_{\text{Acc}} = 2303 \text{ V}$, avec $\pm U_{\text{H}} = 40 \text{ V}$ (comme la force d'extraction subite par l'ion est cette fois plus grande que celle du premier cas). Examinons d'abord les spectres de masses détectées dans chaque cas.

	$V_{\text{Ext}} \text{ (V)}$	$V_{\text{Acc}} \text{ (V)}$	$U_{\text{jet}} \text{ (V)}$	$F_{\text{Ext}} \text{ (} 10^3 \text{ Vm}^{-1}\text{)}$	$F_{\text{Acc}} \text{ (} 10^3 \text{ Vm}^{-1}\text{)}$	$U_{\text{H}} \text{ (V)}$
1	370	3500	3685	20.6	233.3	± 70
2	2764	2303	3685	153.6	153.6	± 40

Tableau 1 : Différentes valeurs des champs extracteurs et accélérateurs (F_{Ext} , F_{Acc}) situées dans les régions du spectromètre, lorsqu'on applique les deux couples de tension, V_{Ext} et V_{Acc} à chaque fois. U_{jet} est le potentiel à la position initiale du jet. $\pm U_{\text{H}}$ sont les tensions appliquées aux plaques de déviation verticales.

La figure 11, présente les deux spectres de masses obtenus dans les des deux expériences : le premier couple de tensions correspondant à l'état de focalisation de Wiley-MacLaren. Le spectre de masse enregistré, est tracé en haut de la figure 11. Le pic le plus intense dans le spectre de masse correspond aux ions gly-trp⁺, les autres pics qui sont marquées, correspondent aux produits de photofragmentation de la molécule parent. Il s'agit respectivement de l'ion d'indole C₈H₇N⁺, et de l'ion indole + CH₂ (C₉H₉N⁺). Dans le schéma de la figure 11, les nombres indiqués correspondent aux masses exactes des molécules. La résolution de masse obtenue $\frac{m}{\Delta m}$ est de l'ordre de 2500. Pour le deuxième couple de tensions, le spectromètre de masse est défocalisé, le spectre de masse correspondant, est tracé en bas de la figure 11. Il s'agit biensûr, comme le premier cas, de l'ion gly-trp⁺ et de ses fragments, mais une très nette dégradation de la résolution en masse est observée.

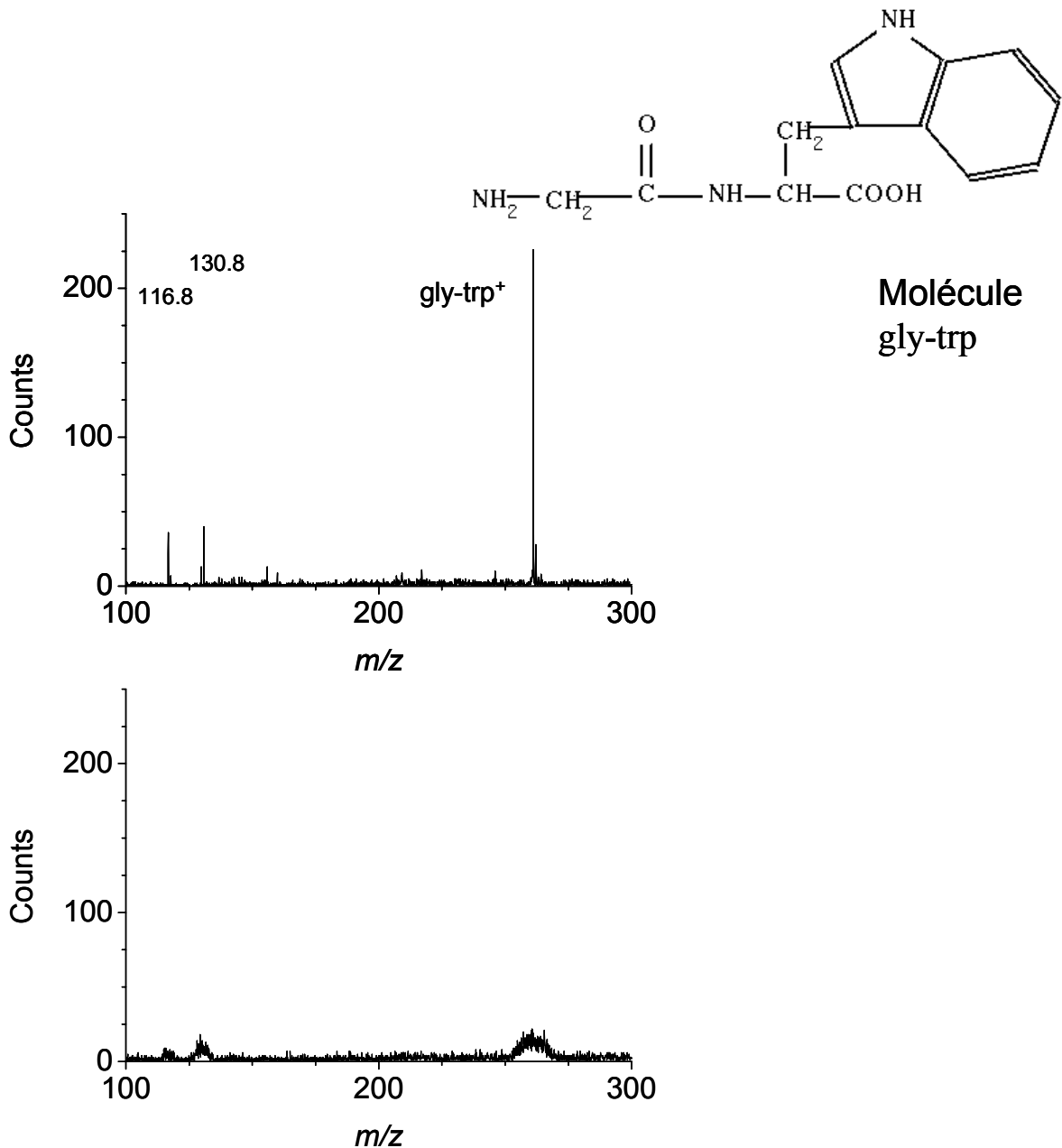


Figure 11 : Spectres de masse obtenus expérimentalement pour un jet de gly-trp : en dessus, le cas des tensions focalisantes ($V_{\text{ext}} = 370 \text{ V}$, $V_{\text{acc}} = 3500 \text{ V}$) ; en dessous, le cas des tensions défocalisantes ($V_{\text{ext}} = 2764 \text{ V}$, $V_{\text{acc}} = 2303 \text{ V}$). Les pics situés à gauche du pic principal de gly-trp⁺ correspondent à la photofragmentation de celle-ci : $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}^+$ et $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}^+$.

2- images expérimentales et simulations

Les figures 12 a) et b) montrent les images expérimentales correspondant à l'impact des ions gly-trp⁺ pour des tensions focalisantes (12 a) et défocalisantes (12b). L'image 12 a) montre que une tache étendue sur tout l'axe Y du détecteur. Comme prévue, lorsqu'il s'agit d'une grande différence de gradients de potentiels électriques, situés de part et d'autre des fils, une

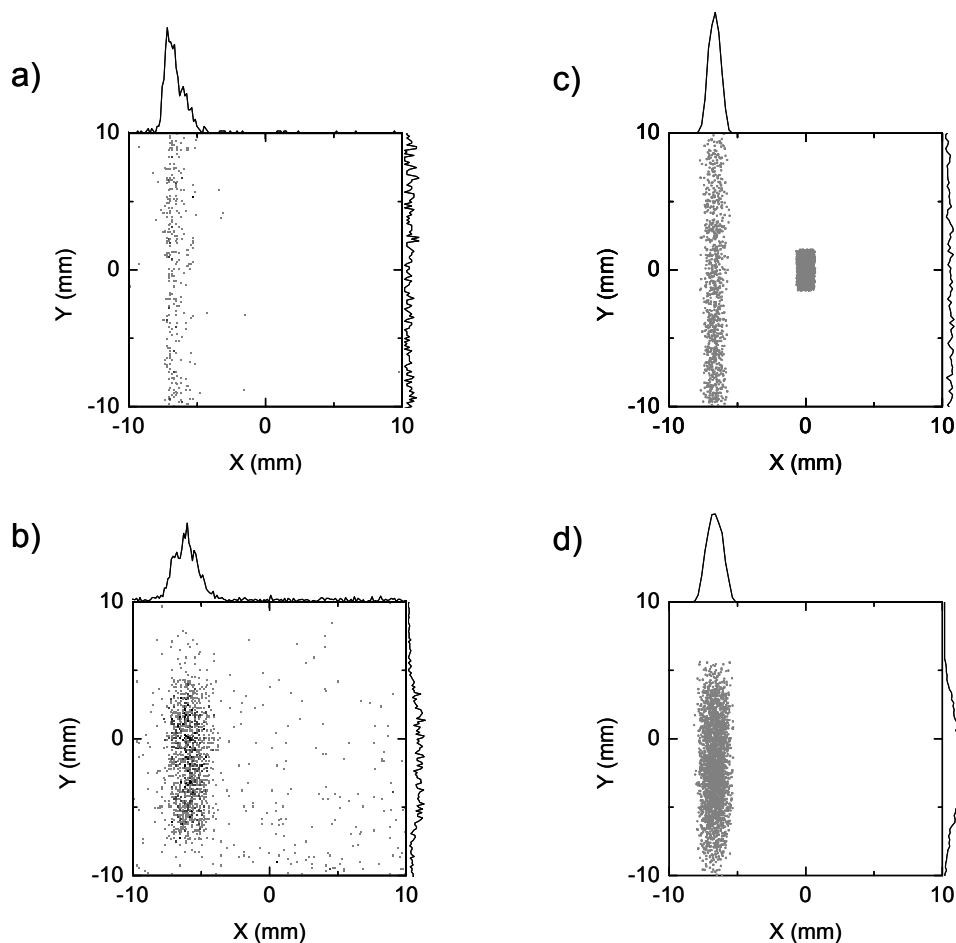


Figure 12 : Images à deux dimensions XY des différents ions de gly-trp^+ qui viennent heurter le détecteur. a) Cas expérimental avec des tensions de spectromètre focalisantes ; b) cas expérimental avec des tensions défocalisantes (voir texte) ; c) et d) sont respectivement les images obtenues par simulations dans le cas des tensions focalisantes et défocalisantes. la projection de chaque image selon l'axe X correspond au profil tracé au dessus d'elle ; la projection selon l'axe Y correspond au profil tracé à droite de chaque image, le petit rectangle dans c) représente la taille typique du jet au moment de l'ionisation.

distorsion importante des trajectoires des ions, est obtenue suivant l'axe perpendiculaire aux fils. Par contre la largeur du jet détecté selon l'axe X est de 3 mm, et est donc peu modifiée. Notons que cette largeur du jet est un peu plus grande que la largeur initiale du jet moléculaire (1.4 mm) dans la zone d'extraction. Cette différence est due à un effet d'une lentille électrostatique intrinsèque, créée dans la zone d'accélération du spectromètre de masse.

Avec l'image 12 a) nous avons une mise en évidence expérimentale des fils se comportant comme des micro-lentilles cylindriques. La figure 12 b) montre une image où tous les ions heurtent le détecteur. Cette image montre que lorsque les gradients de potentiels de part et

d'autre des fils sont identiques, l'effet de la micro-lentille cylindrique est minimisé. Les images 12 c) et 12 d) montrent le résultat de l'impact des ions obtenu par simulation. Un très bon accord qualitatif avec l'expérience est obtenu, démontrant que notre démarche SIMION développée pour les fils est complètement validée.

IV. Utilisation d'une lentille électrostatique amplificatrice et convolution du jet

a) Nécessité d'une lentille électrostatique

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la résolution spatiale du détecteur est de l'ordre de 0.1 mm. Cette résolution est à comparer aux déflexions expérimentales de l'ordre de quelques dixièmes de mm. Nous avons décidé d'inclure une lentille électrostatique qui permet d'amplifier la déflexion initiale. Une amplification de la lentille signifie :

(i) une amplification globale du profil (plus grand nombre d'ions dans le profil) et (ii) une amplification de la déflexion, ce qui conduit à des mesures plus fiables sur les profils de jet et ainsi que leurs déflexions.

La lentille (décrite précédemment) est construite de manière à avoir un effet d'amplification suivant l'axe X, sans avoir la modification sur le jet suivant l'axe Y. Pour cela, nous avons besoin de tester l'effet de cette lentille, et ses aberrations éventuelles. Il est important également de connaître comment évolue le facteur d'amplification G notamment en fonction de la masse.

b) Simulations des images réalisées avec le jet de gly-trp en présence de la lentille

Nous avons suivi la même démarche déjà vue dans la première partie de ce chapitre, en introduisant cette fois les électrodes de la lentille, avec prise en compte des dimensions géométriques. Comme précédemment, on utilise successivement les deux couples de tensions focalisantes et défocalisantes. Les résultats des images simulées des ions gly-trp⁺ qui viennent heurter le détecteur sont tracés dans les figures 13 c) et 13 d) respectivement pour les tensions focalisantes, et défocalisantes. Cette fois le profil du jet selon l'axe X est élargi ou amplifié d'un facteur de l'ordre de 4 et ceci dans les deux cas des tensions appliquées sur le

spectromètre. Ceci confirme encore une fois que les fils installés sur le spectromètre n'ont quasiment pas d'effet sur le jet suivant l'axe X.

Notons qu'on observe un décalage de l'impact des ions de 5 mm environ par rapport l'axe X, ceci est dû aux trajectoires des ions ne passant pas au centre de la lentille. Pour le profil du jet selon l'axe Y, on obtient quasiment les mêmes résultats déjà vus sans lentille : Une tache des ions complètement dispersée dans le cas des tensions focalisantes ; et une réfocalisation ou une diminution importante de cette extension des ions (quelques 15 mm) lorsque les champs électriques appliqués de part et d'autre des fils sont relativement égaux.

c) Expériences en présence de la lentille sur le jet de gly-trp⁺

Pour confirmer ces dernières résultats de simulation, on refait l'expérience avec le jet de gly-trp en utilisant les deux couples de tensions (tableau1), et en présence de la lentille électrostatique (tension appliquée non nulle). Les spectres de masse obtenus dans les deux cas sont identiques à ce qu'on vu dans la figure 11. Un faible décalage dans les temps d'arrivées des ions est détecté, par rapport à ceux obtenus sans lentille. Ce décalage est reproduit par les simulations. Les trajectoires dans la lentille sont modifiées et induisent des temps de vol plus longs. La résolution en masse est la même avec et en absence de la lentille électrostatique.

Les résultats des images des ions gly-trp⁺ détectés dans les deux expériences, sont présentés dans les figures 13 a) et 13 b) respectivement pour les tensions focalisantes, et défocalisantes. Les profils du jet en X avec les deux couples de tension sont amplifiés d'un même facteur à cause de l'utilisation de la lentille électrostatique, ce qui est en accord avec les simulations faites. Les profils en Y encore une fois, correspondent aux simulations faites. Notons toute fois que la largeur expérimentale du profil selon X est faiblement plus petite que celle simulée, et ceci pour les deux jeux de tensions.

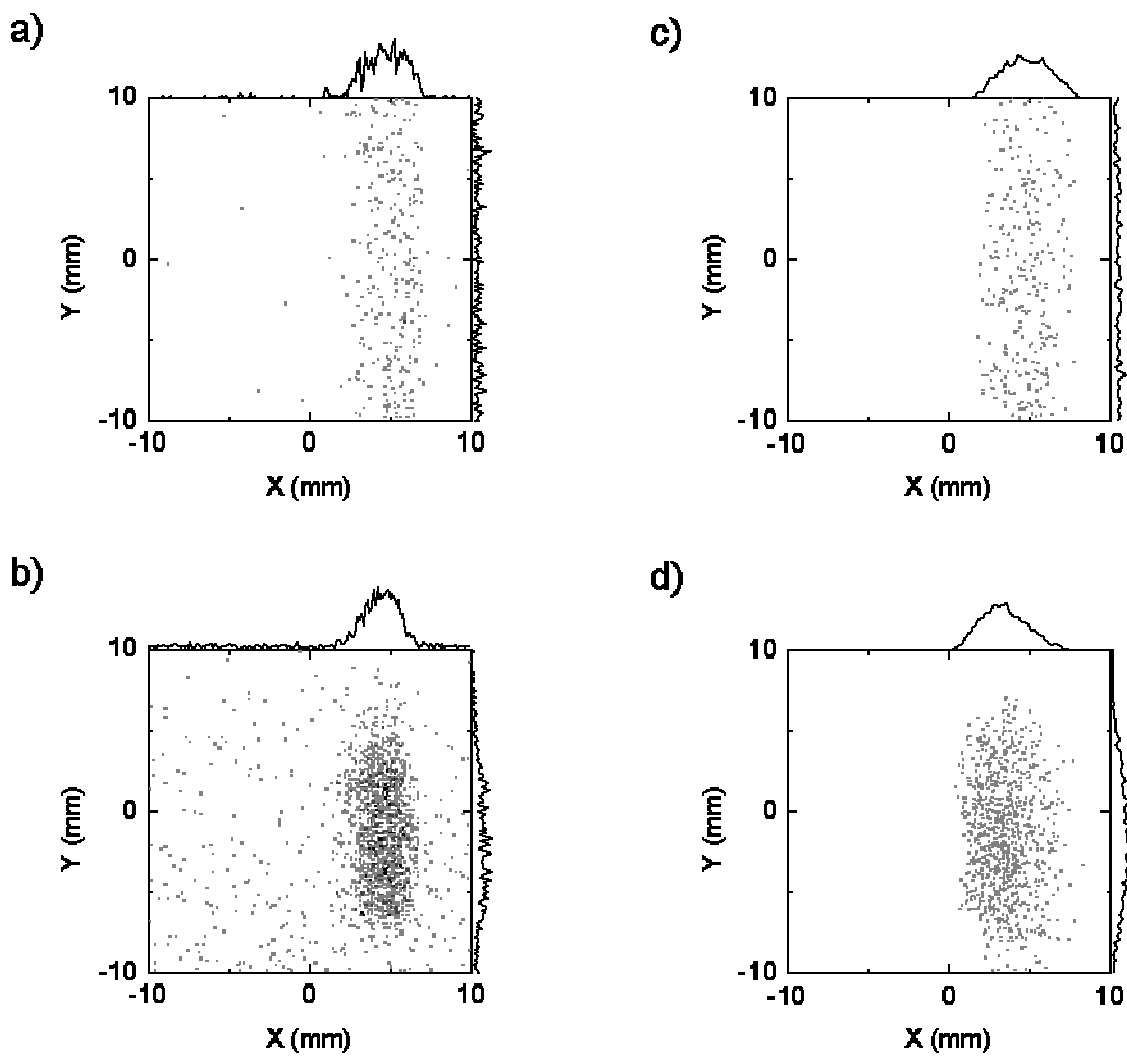


Figure 13: Images à deux dimensions XY des différents ions de gly-trp⁺ qui viennent heurter le détecteur en présence d'une lentille électrostatique soumise à 2500 V. a) Le cas expérimental avec des tensions de spectromètre focalisantes ; b) cas expérimental avec des tensions défocalisantes (voir texte) ; c) et d) sont respectivement les images obtenues par simulations dans le cas des tensions focalisantes et défocalisantes. La projection de chaque image selon l'axe X correspond au profil tracé au dessus d'elle ; la projection selon l'axe Y correspond au profil tracé à droite.

d) Facteur de grandissement de la lentille

1- Simulation

Les simulations consistent à générer un premier jet d'ions (masse et vitesse connues) dans la zone d'extraction du spectromètre de masse. Ce jet a une certaine largeur suivant l'axe X, centrée autour d'une position bien définie, soit X_1 . Les tensions utilisées sont celles correspondent au cas des tensions focalisantes ($V_{ext} = 370$ V ; $V_{acc} = 3500$ V). Une première

image du jet est donc obtenue. Ensuite le même jet est encore une fois généré dans la zone d'extraction, mais cette fois à partir d'une autre position suivant l'axe des X, soit X_2 . Les images obtenues dans chacun de ces deux cas, ressemblent à celles de la figure 13 c). Par contre elles sont décalées l'une par rapport à l'autre, suivant l'axe X, d'une distance que l'on note D' . Si on considère que $D = |X_1 - X_2|$ est la déflexion du jet dans la zone d'extraction, alors le facteur d'amplification de la lentille sera égale à : $G = \frac{D'}{D}$.

2- Evolution du facteur d'amplification

L'étude d'évolution de ce facteur d'amplification G , est essentielle pour les expériences de déflexion moléculaire qu'on réalise. Les simulations montrent que les ions pénètrent à l'intérieur de la lentille à des positions qui dépendent de leur masse, de leur énergie cinétique, ainsi que des tensions des plaques de déviation verticales. Ces dépendances vont entraîner des variations du facteur d'amplification G . En effet des études faites par Wollnik [10], ont montré que les lentilles électrostatiques, peuvent entraîner des petites aberrations sur les trajectoires des ions, de telle sorte que le facteur d'amplification dépend légèrement de la position de l'ion dans la lentille, mais aussi de l'angle d'incidence de cet ion par rapport à l'axe de la lentille.

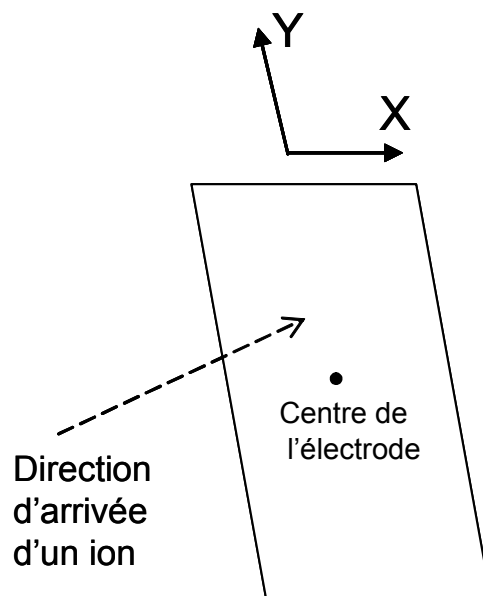


Figure 14 : Schéma symbolique d'une des électrodes de la lentille électrostatique.

Lorsque l'ion est plus proche des bords de l'électrode sous tension, l'aberration de la lentille, est de plus en plus importante [11]. En géométrie cylindrique, l'aberration dépend de la distance r de l'ion par rapport au centre de l'électrode. Dans notre cas expérimental où l'électrode est rectangulaire (cf. figure 14), l'aberration de la lentille sur le facteur d'amplification dépend de la position (x, y) de l'ion dans le plan de l'électrode. L'aberration suivant X est plus importante que celle suivant Y (du fait que la largeur de l'électrode est selon l'axe X), par contre il n'y a pas beaucoup de jeu suivant X : la déflexion moléculaire est de l'ordre de 0.5 mm, et la position du jet suivant cet axe est quasiment fixe. Donc l'aberration selon cet axe va être limitée. Suivant l'axe Y, la position varie selon l'énergie cinétique initiale de l'ion, et selon les tensions appliquées aux plaques de déviation verticales. Mais l'aberration selon cet axe est faible, et ces derniers paramètres ne vont pas trop changer le facteur G.

Pour mettre en relief ces effets d'aberrations, des simulations sur une large plage de masses ont été effectuées : pour Li (7 uma), gly-trp (261 uma), Cs₁₈Br₁₇ (3750 uma). Une déflexion initiale $D = 0.5$ mm a été utilisée pour les simulations. Le facteur G obtenu est respectivement 4.74 ; 4.72 ; 4.5 pour Li, gly-trp, Cs₁₈Br₁₇. Ceci avec des tensions des plaques de déviation verticales convenables pour chaque taille, et qui permettent d'obtenir des taches d'ions centrées suivant l'axe Y : ± 0 V pour Li ; ± 40 V pour gly-trp et ± 100 V pour Cs₁₈Br₁₇. En changeant l'énergie cinétique de 0.1 à 30 eV, une variation $\frac{\Delta G}{G}$ de l'ordre de 4% est observée. Le changement de grossissement de la lentille est principalement dû à la différence d'énergie cinétique (plutôt qu'à la différence de masse).

La valeur de G est en désaccord avec la valeur expérimentale. Toutefois nous utilisons la variation calculée en fonction de l'énergie cinétique afin d'obtenir l'évolution de G (et KG) en fonction des molécules étudiées.

Pour un jet de molécule « A », le facteur de grandissement expérimental de la lentille sera calculé en utilisant la calibration du lithium, et en utilisant les simulations SIMION. Selon la formule suivante :

$$KG_{A \text{ expérience}} = (KG_{Li \text{ expérience}} / G_{Li \text{ SIMION}}) \times G_{A \text{ SIMION}} \quad (\text{Eq 4-3})$$

Cette procédure sera appliquée pour toute mesure de susceptibilité électrique de molécules.

La question est de savoir d'où peut provenir l'erreur de SIMION sur la valeur de G . Plusieurs pistes peuvent être envisagées et ont une influence notable sur G :

- 1- Les valeurs des tensions réellement appliquées sur le spectromètre et sur la lentille.
- 2- La géométrie exacte du spectromètre et des autres instruments du tube de vol.
- 3- Une bonne définition des champs de fuite.

e) Application : Test de déflexion d'un agrégat de sel $Cs_{18}Br_{17}$

On vaporise dans la source un barreau pur de CsBr, à l'aide du 3^{ème} harmonique, 355 nm provenant d'un Laser YAG : Nd³⁺. Une chambre de 50 mm de longueur et de 4 mm de diamètre, terminée par une buse de diamètre ~ 2 mm est utilisée pour assurer la nucléation des agrégats. L'ionisation du jet est obtenue en utilisant le quatrième harmonique, 266 nm d'un deuxième laser YAG : Nd³⁺.

La carte X-T correspondant au jet d'agrégats est présentée dans la figure 15. Les extensions en X des différentes tailles d'agrégats, sont quasiment les mêmes, et ils sont tous centrés au même endroit sur le PSD. En appliquant maintenant un champ électrique dans le déflecteur, on pourra sonder la déflexion de chaque espèce présente dans le jet. La figure 16 montre un exemple des déflexions faites. Il s'agit de deux cartes X-T, obtenues respectivement à 27 kV (à gauche) et à 0 kV (à droite). Les déflexions les plus fortes correspondent au $Cs_{14}Br_{13}$, au $Cs_{18}Br_{17}$ et au $Cs_{20}Br_{19}$. Les déflexions ont été refaites à différentes valeurs des champs électriques. La vitesse du jet mesurée est de 1220 m/s. Un exemple de déflexion obtenue à 27 kV pour l'agrégat $Cs_{18}Br_{17}$ est présenté sur la figure 17. L'évolution de la déflexion D' mesurée sur le PSD, est tracée en fonction du carré de la différence de potentiel appliquée au déflecteur (U^2), est présentée sur la figure 18.

En utilisant SIMION et à l'aide de l'équation (Eq.4-3) on déduit pour $Cs_{18}Br_{17}$, $G.K = 0.791 \text{ m}^2$. Ce qui conduit d'après (Eq.3-9 et Eq.2-50) à une susceptibilité électrique : $\chi = 3621 \pm 470 \text{ \AA}^3$. Cette valeur est en très bon accord avec la valeur déjà publiée et qui vaut $3787 \pm 379 \text{ \AA}^3$ [12]. L'erreur obtenue sur notre valeur expérimentale est de 13 %, elle pourrait être améliorée en faisant un grand nombre de déflexions sur $Cs_{18}Br_{17}$.

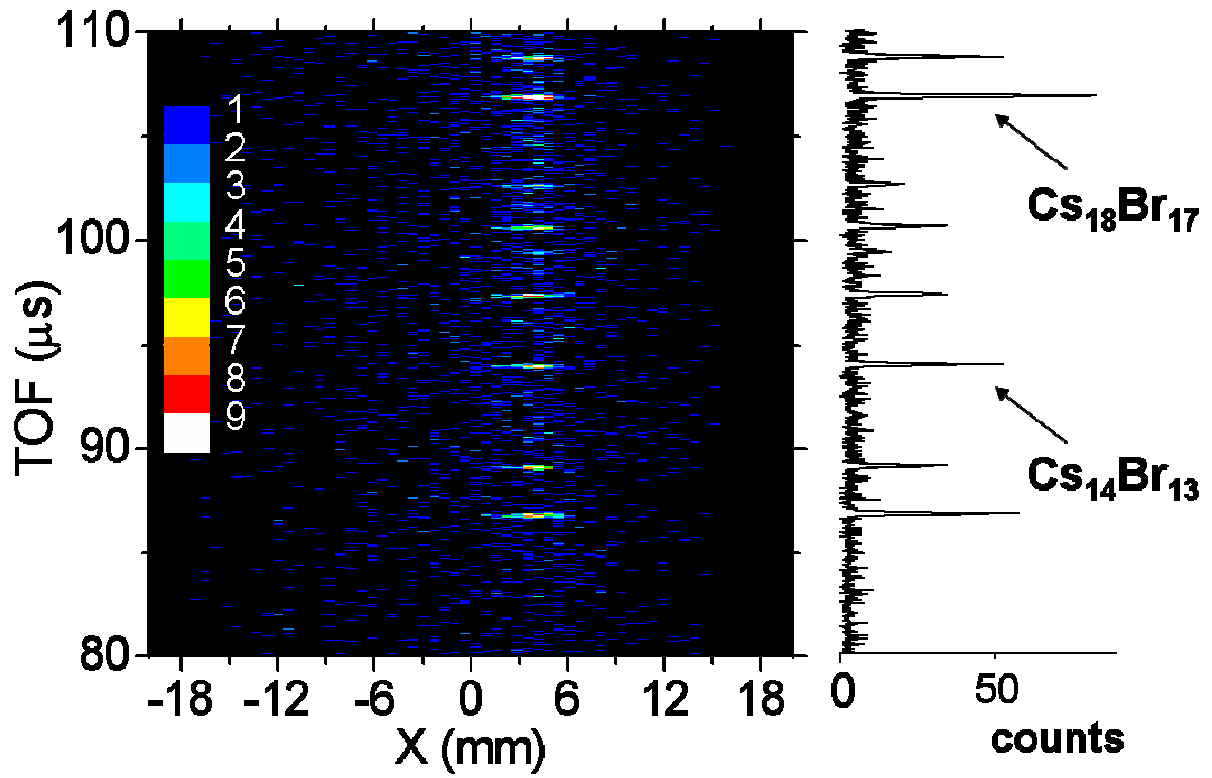


Figure 15 : Carte à deux dimensions : position X : temps de vol T , obtenu pour un jet d'agrégats Cs_nBr_{n-1} . A droite, le spectre de masse correspondant au jet est tracé.

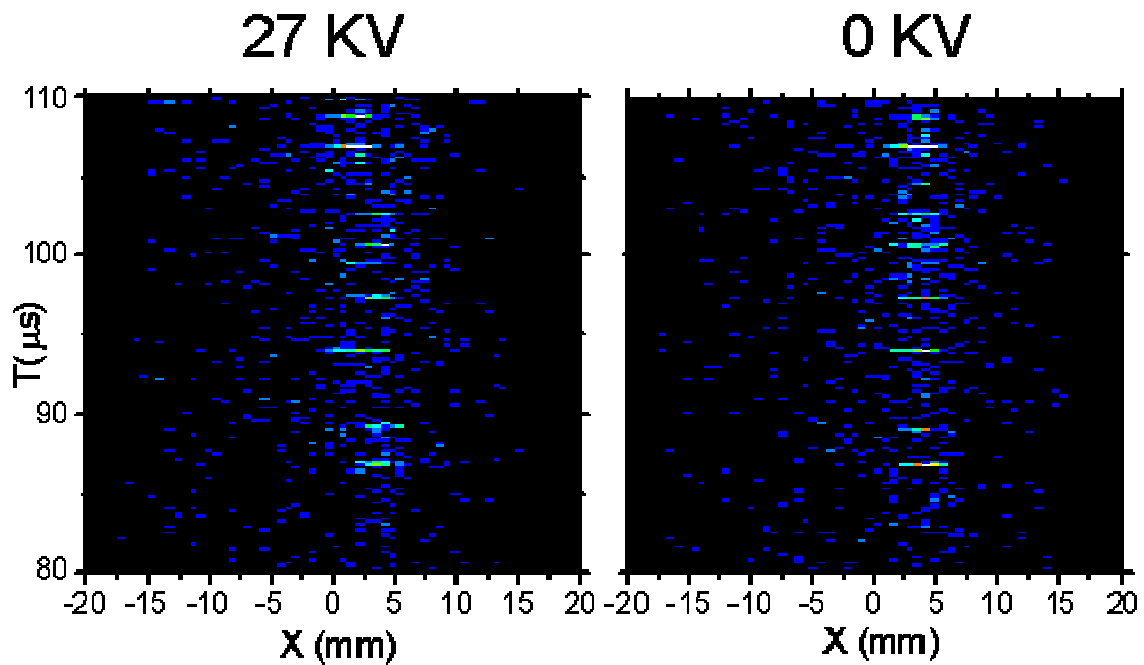


Figure 16 : Deux Cartes X - T , obtenues respectivement à 27 kV (à gauche) et à 0 kV (à droite) pour un jet d'agrégats Cs_nBr_{n-1} .

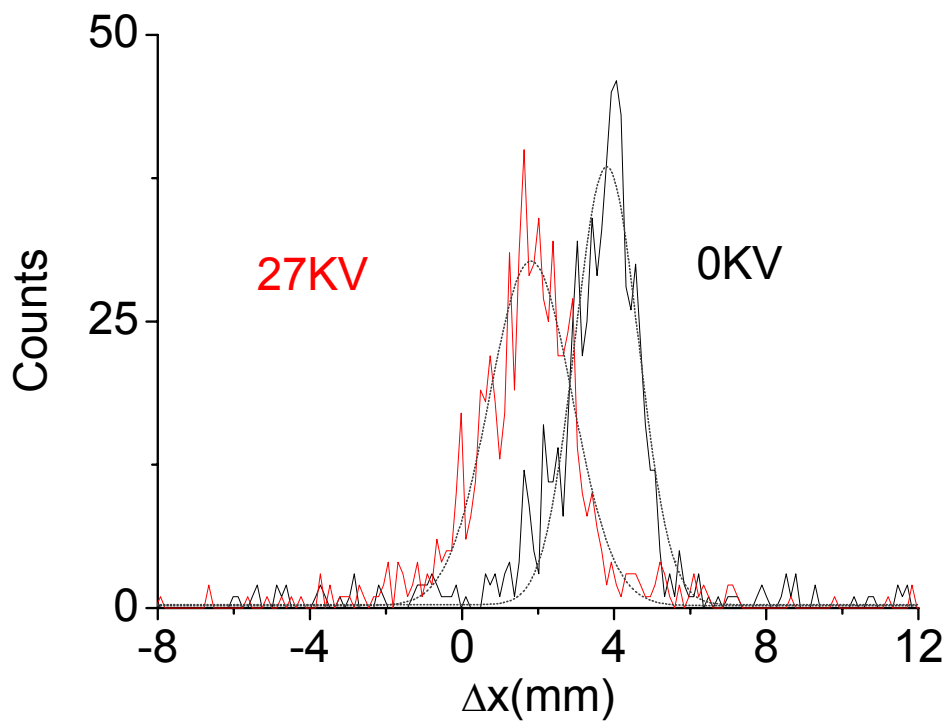


Figure 17: Déflexion du profil d'un jet de $\text{Cs}_{18}\text{Br}_{17}$, obtenue à 27 kV aux bornes du déflecteur. Les lignes hachurées sont celles de l'ajustement des profils par les gaussiennes.

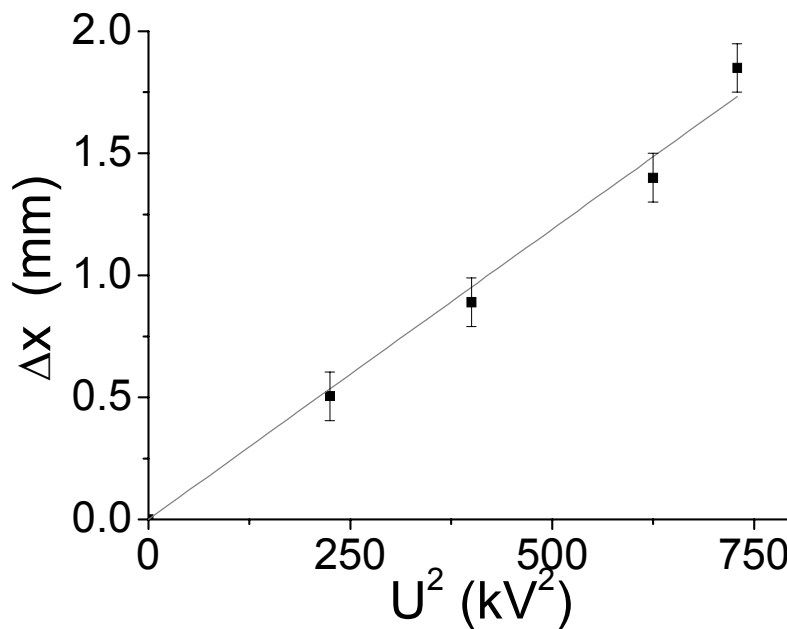


Figure 18: Evolution de la déflexion D' ou ΔX de $\text{Cs}_{18}\text{Br}_{17}$ en fonction du carré de la différence de potentiel (U^2) appliquée au déflecteur ($v=1220$ m/s).

f) Les problèmes pour une mesure du dipôle d'une molécule rigide

La mesure du dipôle électrique d'une molécule rigide, présente une complication supplémentaire à la mesure de la polarisabilité électrique. En effet pour une polarisabilité (ou une susceptibilité), on mesure une déflexion globale du jet, calibrée en utilisant le facteur d'amplification total $G.K$. Par contre pour une mesure de dipôle électrique, une connaissance approfondie des profils expérimentaux du jet, avant le déflecteur, après le déflecteur, après l'ionisation, après le passage par la lentille électrostatique, et lors de la détection, est primordiale. En effet le profil expérimental détecté par le PSD est le résultat de plusieurs convolutions qui vont induire un "lissage" du spectre initial de déflexion du jet moléculaire dans le champ électrique.

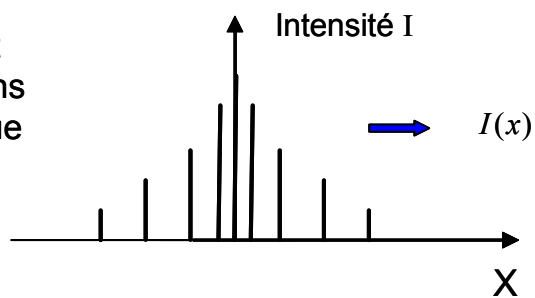
La figure 19 présente les 4 étapes de convolution qu'a subi le jet initial en passant par les différentes parties du dispositif expérimental :

- La première étape consiste à convoluer le profil d'étalement d'une molécule par le profil trapézoïdal du jet expérimental (passage d'une molécule au jet moléculaire). Notons que la distribution d'une molécule en absence d'un champ électrique est une fonction Dirac (centrée en $X = 0$).
- La deuxième étape de convolution reflète l'effet de la fonction d'appareil du spectromètre à temps de vol " f_{TOF} ".
- La troisième étape induit un grossissement " G " du jet sous l'effet de la lentille électrostatique.
- La quatrième étape reflète l'effet de la fonction d'appareil de la détection.

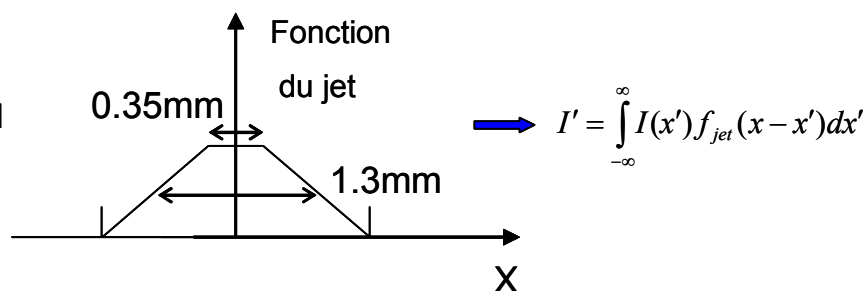
On voit à travers ces différentes étapes de convolution, que pour une mesure précise du moment dipolaire il faut connaître la valeur du facteur d'amplification G .

La valeur déterminée expérimentalement (cf. chapitre III) est de 3.5 ± 0.05 . Cette valeur permet de reproduire les profils du jet en utilisant les 4 étapes de convolution décrites ci dessus.

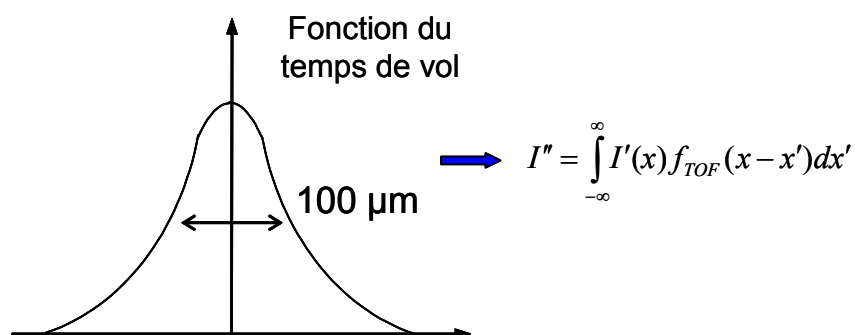
Profil d'étalement
d'une molécule dans
un champ électrique



1^{ère} convolution
Profil expérimental
du jet



2^{ème} convolution
TOF et ionisation



3^{ème}
Grossissement

$\times G$

4^{ème} convolution
détection

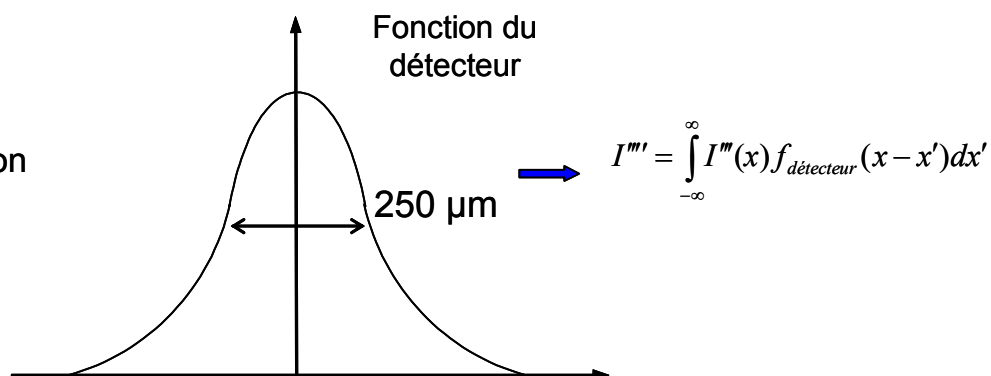


Figure 19 : Etapes de convolution du jet lorsqu'il traverse les diverses parties du dispositif expérimental.

A titre d'illustration de l'effet de l'erreur possible sur G , sur la mesure du dipôle électrique, la figure 20 présente les résultats expérimentaux et simulés de l'évolution du rapport d'étalement d'un jet de PABN (*para*-aminobenzonitrile). Ce rapport est obtenu en comparant les intensités de deux profils obtenus respectivement avec et sans champ électrique, et ceci pour un même nombre d'ions dans chaque cas.

Les simulations sont faites respectivement à G égale 4.75 et 3.5 (toujours avec $G.K = 0.835 \text{ m}^2$). Ce résultat montre que l'erreur faite sur la détermination de G a en fait peu d'effet sur la mesure du dipôle électrique.

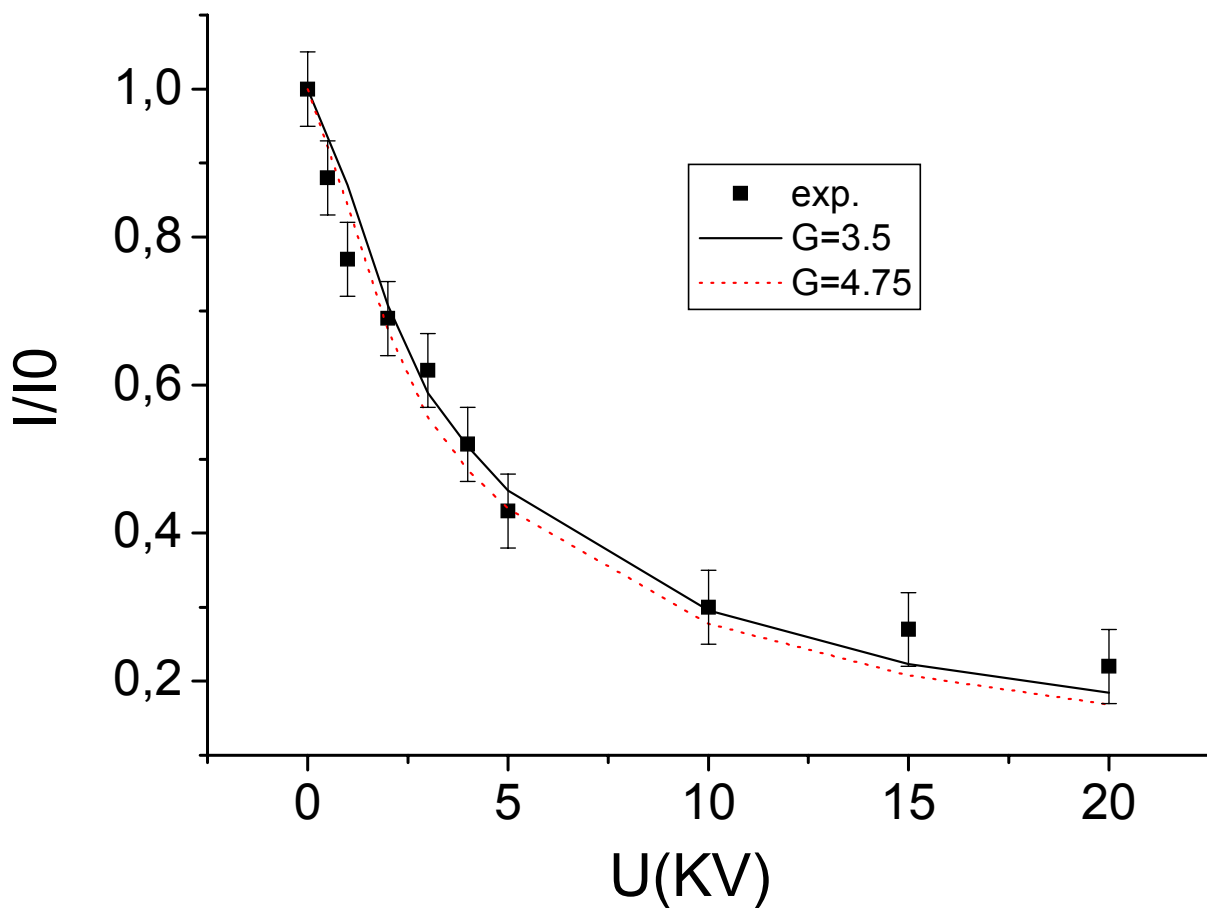


Figure 20 : Evolution du rapport d'étalement en fonction du potentiel appliquée au déflecteur pour une molécule de PABN. Les résultats de deux simulations faites avec deux valeurs de G sont tracés en ligne continue et en pointillé.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux trajectoires d'ions dans un spectromètre de masse à temps de vol et aux différents cas pouvant induire des distorsions dommageables pour une mesure précise du dipôle. Pour cela, nous avons couplé l'expérience (via des images d'ions sur le PSD) à des simulations SIMION pour lesquelles les causes de distorsions ont pu être facilement comprises, voire maîtrisées. A ce stade, l'échange expérience / simulation a été très constructif. En effet certaines expériences ont permis de valider l'approche développée par SIMION. Et suite à cela SIMION a pu avoir un caractère prédictif permettant de maîtriser voir limiter les aberrations, mais aussi fournir des résultats quantitatifs. Un travail important sur les distorsions de trajectoires induites par des grilles réelles ou des fils, a été entrepris. Les conclusions apportées étant déjà plus au moins connues, nous avons été les premiers à fournir des images expérimentales d'ions pour lesquelles les simulations donnaient un très bon accord qualitatif.

Enfin nous avons décrit les propriétés de la lentille électrostatique et déterminé son domaine d'utilisation. Les effets de grossissement de cette lentille et les erreurs associées pour des mesures de polarisabilité et de dipôles électriques ont été décrits et discutés.

En conclusion cette approche expérience / simulation a été extrêmement enrichissante et a permis de définir les domaines d'utilisation de notre spectromètre de masse pour lesquelles les distorsions des trajectoires sont à présent minimales.

Bibliographie

- [1] D. A. Dahl, (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory, Idaho Falls, ID, 2000).
- [2] D. A. Dahl, *Int. J. Mass. Spectrom.* **200**, 3 (2000).
- [3] D. S. Selby, V. Mlynski, and M. Guilhaus, *Int. J. Mass. Spectrom.* **206**, 201 (2001).
- [4] M. Guilhaus, D. Selby, and V. Mlynski, *Mass. Spectrom. Rev.* **19**, 65 (2000).
- [5] L. Schmidt, H. Jungclas, H. Fritsh, and P. Köhl, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **4**, 782 (1993).
- [6] T. Bergmann, T. P. Martin, and H. Schaber, *Rev. Sci. Instrum.* **60**, 347 (1989).
- [7] S. M. Colby, C. W. Baker, and J. J. Manura, in *Proceedings of the 41st ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*, San Francisco, CA., 1996).
- [8] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150 (1955).
- [9] D. S. Selby, V. Mlynski, and M. Guilhaus, *Rapid. Commun. Mass. Spectrom.* **14**, 616 (2000).
- [10] H. WollniK, *J. Mass. Spectrom.* **34**, 991 (1999).
- [11] D. W. O. Heddle, *Electrostatic Lens Systems* (Institute of physics publishing Bristol and philadelphia, Philadelphia, 2000).
- [12] D. Rayane, A. R. Allouche, I. Compagnon, R. Antoine, M. Aubert-Frécon, M. Broyer, and P. Dugourd, *Chem. Phys. lett.* **367**, 278 (2003).

Il me semble que je n'ai été qu'un enfant jouant sur le rivage, heureux de trouver de temps à autre, un galet plus lisse ou coquillage plus beau que les autres, alors que le grand océan de la vérité s'étendait devant moi, encore inexploré.

Isaac Newton

Chapitre V

Déflexion électrique d'un jet de molécules asymétriques : influences du comportement chaotique en champ électrique.

I. Introduction

Dans le chapitre II, on a vu les deux cas extrêmes de l'interaction d'une molécule polaire dans un champ électrique. Soit on a un rotateur symétrique rigide où l'interaction champ dipôle suit un effet Stark et se manifeste par un étalement symétrique du profil du jet. Soit on a une molécule en rotation pour laquelle le couplage avec la vibration est tel que la fonction d'autocorrélation du dipôle tend vers zéro pendant la traversée du jet dans le déflecteur ($\langle \mu_z(0)\mu_z(t) \rangle_{t > \text{quelques } \mu\text{s}} \rightarrow 0$) (cf. Eq.2-48). Dans ce dernier cas, une déflexion globale du jet est observée. Pour comprendre le passage entre ces deux cas, nous avons développé une série d'étude sur des molécules modèles.

Un facteur qui joue un rôle essentiel dans l'interaction molécule polaire-champ électrique est le degré d'asymétrie de la molécule. En effet, en passant d'une molécule symétrique à une molécule asymétrique en champ électrique, on passe d'un système intégrable à un système non intégrable [1] (dû à la perte d'invariants dans le mouvement de rotation). Un comportement chaotique peut se manifester sur les trajectoires classiques. Ce comportement peut avoir des conséquences sur la mémoire de la rotation en champ électrique. La moindre interaction (imperfection du champ électrique, collisions, couplages avec la vibration) peut alors modifier complètement la rotation et favoriser le passage entre les deux cas de figures.

Les molécules de benzène disubstitués (cf. glossaire), constituent pour cette étude des systèmes modèles. Ces molécules sont polaires et on peut facilement faire varier leur degré d'asymétrie en changeant les positions des substituants de la position "*para*" puis "*meta*" jusqu'à la position "*ortho*". Des expériences de déflexion électrique sur les trois isomères structuraux d'aminobenzonitrile ($\text{CN-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$) ont été réalisées. Les profils de déflexion ont pu être comparés à des simulations quantiques d'une molécule asymétrique dans un champ électrique (cf. chapitre II). De plus, une analyse statistique des niveaux d'énergie de rotation en champ électrique a été développée, permettant de sonder le caractère chaotique du comportement de la molécule en champ électrique. Pour mettre en évidence cet éventuel comportement chaotique et induire une perte de mémoire sur la rotation des molécules asymétriques en champ électrique, nous avons développé deux stratégies :

- (i) Introduction de collisions avec un gaz résiduel.
- (ii) Introduction au sein de la molécule d'un mode mou permettant un couplage rotation-vibration facile à 300 K.

Pour cette dernière stratégie, nous avons remplacé les aminobenzonitriles (ABN) "*molécules rigides*" par des molécules de diméthyl-aminobenzonitrile (DMABN), plus "*floppy*" grâce aux groupements méthyles.

II- Déflexions électriques des isomères d'aminobenzonitrile

a) Production des jets

Pour préparer les échantillons on mélange de la poudre (SIGMA, purification > 98 %) de PABN, OABN ou MABN avec de la cellulose, dans un rapport massique 1 : 3 pour OABN et MABN, et 1 : 10 pour PABN. La 3^{ème} harmonique d'un laser YAG Nd³⁺ (355 nm) est utilisée pour vaporiser le barreau. Le gaz porteur utilisé est l'hélium, ce qui permet d'obtenir des jets avec une vitesse de l'ordre de 1380 m/s. Un faisceau laser UV, quatrième harmonique d'un YAG Nd³⁺ (266 nm, 4.66 eV), permet d'ioniser les molécules dans la zone d'extraction du spectromètre de masse à temps de vol. La figure 1 présente les trois spectres de masse obtenus pour les trois systèmes étudiés. On voit que ces molécules sont observées avec un très bon rapport signal / bruit, et que les procédures de production de jet et d'ionisation décrites permettent d'obtenir des molécules intactes sans fragmentation.

b) mesure de déflexion

Afin d'éviter les dérives entre les mesures avec et sans champ, on fait des mesures alternatives à 0 kV et à une autre valeur déterminée U. Ensuite on somme les profils obtenus au même champ (typiquement 4) jusqu'à l'obtention d'un même nombre d'ions partout (~ 1500) et on compare cette somme de profils à celle obtenue à 0 kV. Le temps de comptage nécessaire pour une tension donnée est ~ 4 heures.

Dans la figure 2, on présente un exemple des images en 2 D des ions heurtant le détecteur, correspondant aux jets des isomères ABN traversant le déflecteur (à 0 kV et à 20 kV). La figure 3 montre un exemple des profils obtenus. Ces profils correspondent à la projection de l'image du jet d'ions sur l'axe de déflexion. Il s'agit des profils de déflexion obtenus à 3 kV et à 5 kV, respectivement pour les trois isomères.

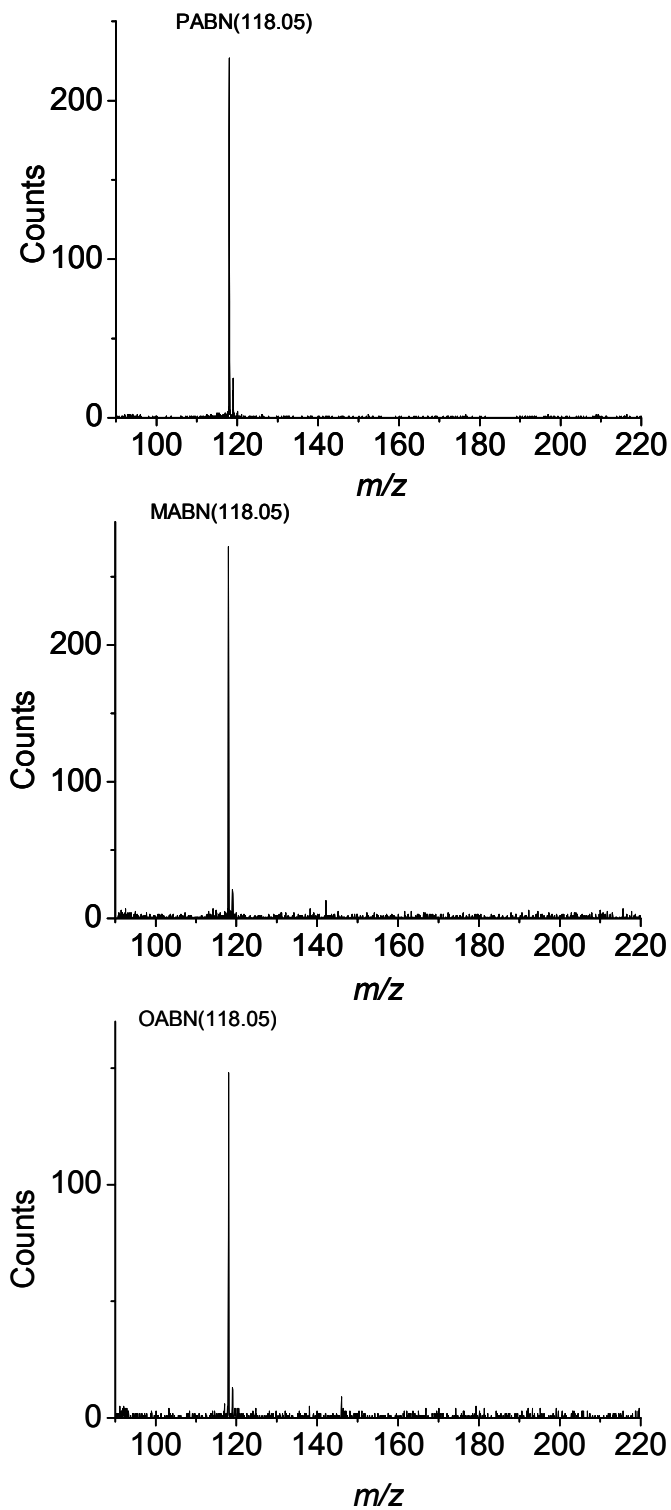


Figure 1 : Trois spectres de masse obtenus respectivement pour le *para*, *meta* et *ortho*-aminobenzonitrile.

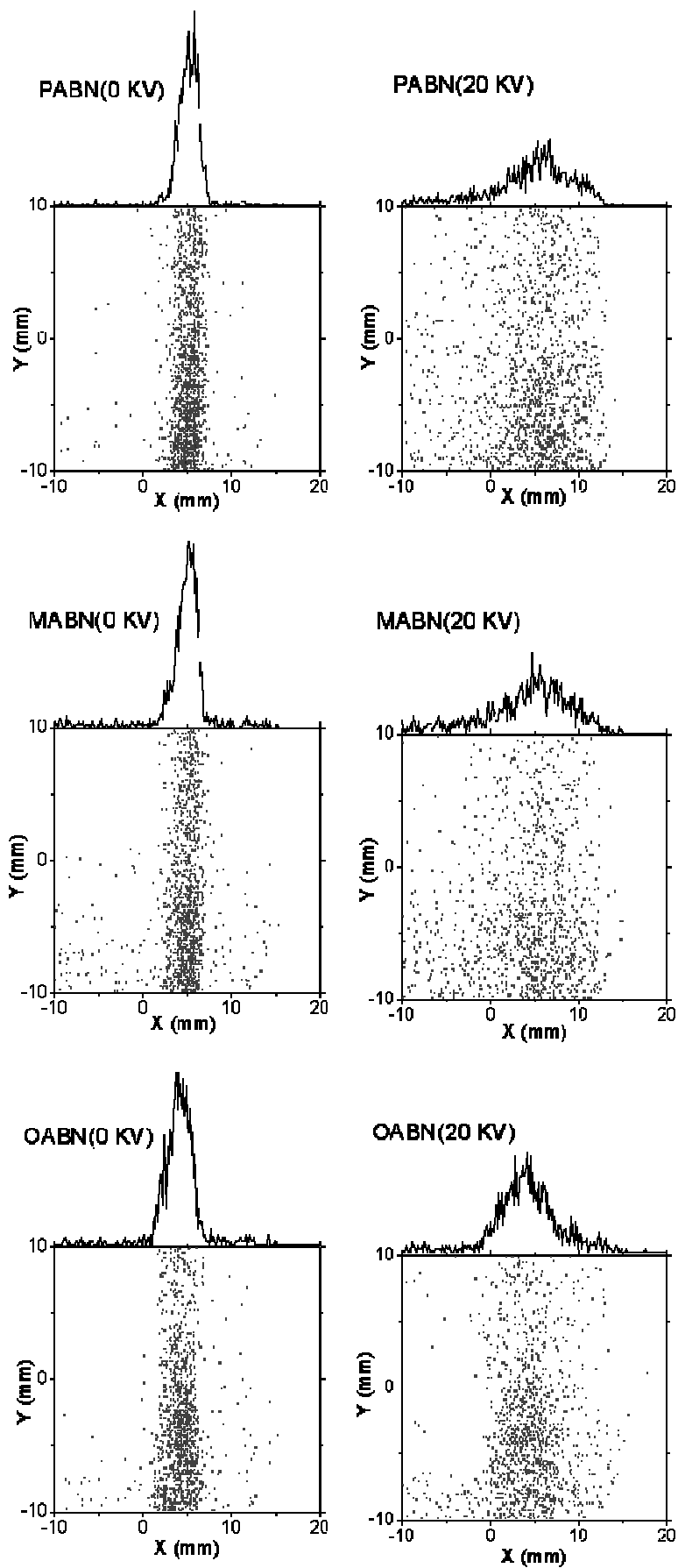


Figure 2 : Images des jets détectés avec ou sans champ électrique, pour les trois isomères d'ABN.

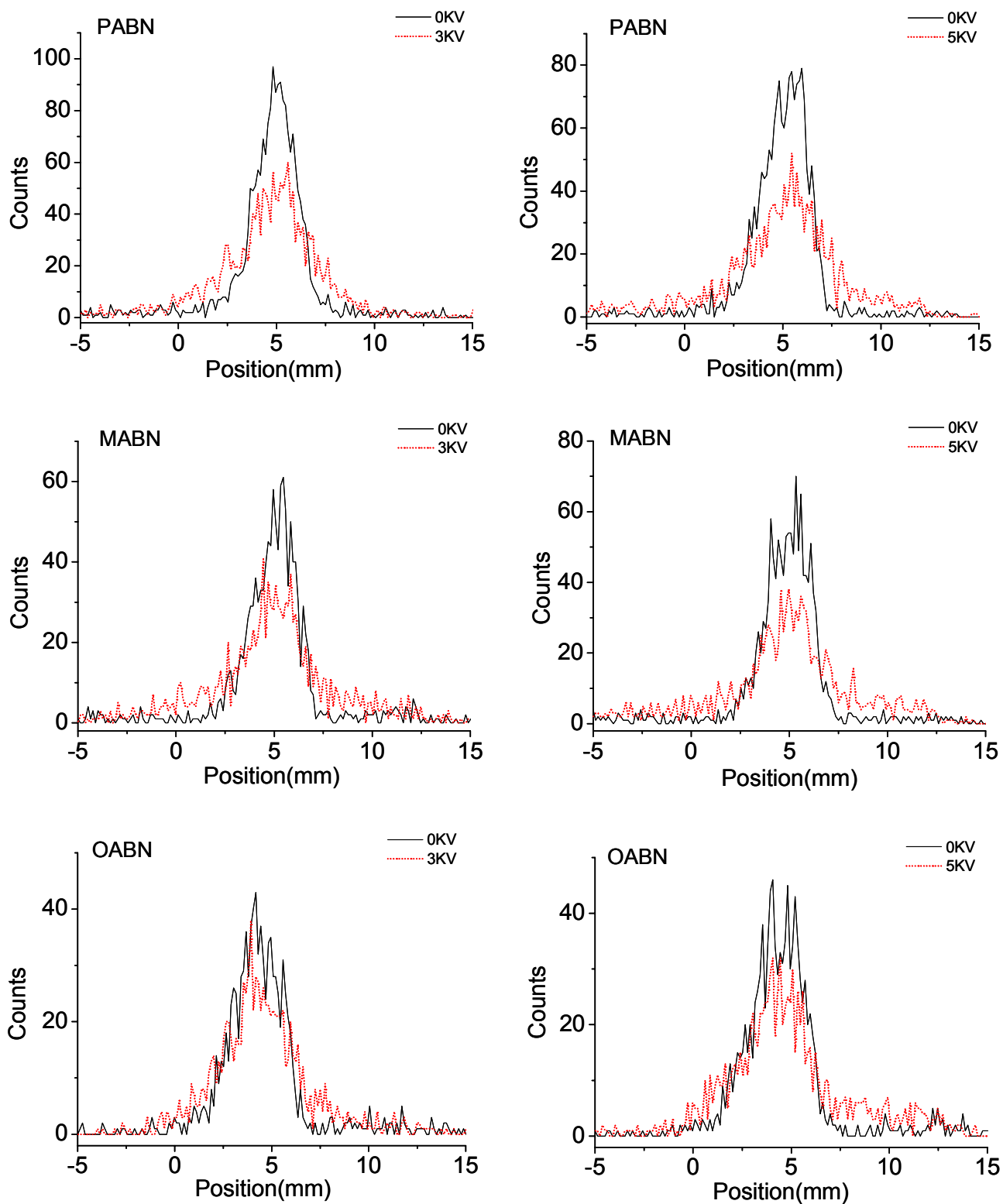


Figure 3 : Profils de déflexion à 3 kV et à 5 kV obtenus respectivement pour le *para*, *meta* et *ortho*-aminobenzonitrile.

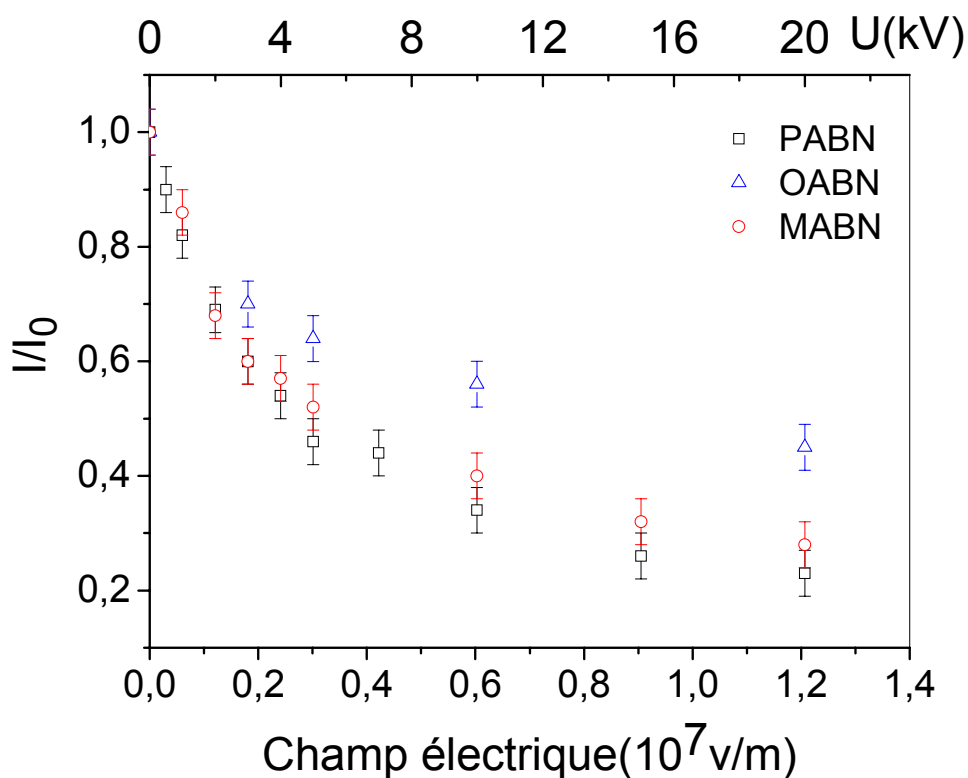


Figure 4 : Evolution de l'intensité relative (rapport d'étalement) du profil (I/I_0) en fonction du champ électrique, pour le *para*, *meta* et *ortho*-aminobenzonitrile.

On peut également tracer pour chaque molécule l'évolution du rapport d'étalement I/I_0 (intensité relative du profil au maximum du pic) en fonction du champ électrique au sein du déflecteur. Ce rapport I/I_0 est présenté sur la figure 4. Sur cette figure on remarque une décroissance régulière de l'intensité relative du profil en fonction du champ électrique appliqué. Cette diminution reflète l'étalement du jet dû à l'interaction champ électrique-dipôle (cf. figure 2 et 3). Pour reproduire ces points expérimentaux, on simule la rotation de la molécule polaire asymétrique dans un champ électrique statique (cf. chapitre II- paragraphe IV-C-2). Pour cela on a besoin, dans un premier temps, de déterminer les constantes rotationnelles et les composantes du moment dipolaire des trois molécules.

c) Optimisation des géométries et calcul des dipôles des isomères structuraux d' amino-benzonitrile

Des calculs, à l'aide du package GAUSSIAN 98 [2] et de l'interface graphique GABEDIT développée au laboratoire [3], permettant d'optimiser les géométries et d'en extraire le dipôle électrique, ont été réalisées pour les trois isomères d'aminobenzonitrile. Une base 6-

311G**++ a été utilisée. Pour PABN, différents niveaux de théorie ont été testés et les résultats sont présentés dans le tableau 1. Tous les calculs montrent que pour PABN, le cycle phényle et la fonction nitrile sont dans un même plan, la fonction amine (NH₂) est hors du plan. Les résultats obtenus au niveau de la méthode MP2 (qui est la méthode d'Hartree-Fock avec la correction du second ordre Møller-Plesset) ou en utilisant la fonctionnelle de la densité sont en bon accord avec les valeurs de l'expérience de Pratt et collaborateurs [4], (par effet Stark sur des spectres résolues rotationnellement). Cependant des études déjà réalisées sur le monomère d'acide *para* amino-benzoïque [5] ont montré que la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) donnait des résultats peu satisfaisants, en ce qui concerne la valeur du moment dipolaire permanent. (MP2), quant à elle apparaissait plus précise et mieux adaptée aux systèmes ayant un fort transfert de charge. Cette conclusion a été récemment confirmée [6]. Pour les autres isomères MABN et OABN, une optimisation au niveau MP2 a été donc suffisante. Les résultats des structures les plus basses en énergie sont alors présentés dans la figure 5. Le tableau 1 résume les résultats des constantes rotationnelles et des dipôles obtenus au niveau MP2 pour MABN et OABN.

Les valeurs de dipôles issues de calculs MP2 peuvent être comparées à celles obtenues par l'addition des liaisons de dipôle : $\vec{\mu}_{ABN} = \vec{\mu}_{AN} + \vec{\mu}_{BN}$ où $\vec{\mu}_{AN}$ est le dipôle de l'aniline (1.13 D), $\vec{\mu}_{BN}$ est le dipôle du benzonitrile (4.48 D). Ce modèle nous amène aux trois valeurs des dipôles permanents, 5.61 D ; 5.13 D ; 4.03 D respectivement pour PABN, MABN, et OABN. Ces valeurs sont en bon accord avec le calcul MP2.

Pour PABN, MABN et OABN la fonction amine est hors du plan du phényle et les trois isomères ont des composantes de dipôles non nulles selon l'axe c (et même selon l'axe b pour MABN et OABN), en addition avec une composante importante du dipôle selon l'axe a.

Enfin, à partir des constantes rotationnelles ($A > B > C$), on détermine le paramètre d'asymétrie de Ray κ (cf. chapitre II, équation 2-74). Ce paramètre vaut -0.938 pour le PABN, -0.744 pour le MABN, et -0.498 pour OABN. Cela montre que le PABN peut être considéré comme une toupie quasi symétrique "oblongue", OABN est une toupie fortement asymétrique, et MABN est un cas intermédiaire.

Méthode	Base	Energie (Hartree)	Constantes rotationnelles (cm ⁻¹) et paramètre d'asymétrie				Composantes dipolaires (Debye)			
			A	B	C	κ	μ_a	μ_b	μ_c	μ total
<i>PABN</i>										
HF	6-311++G**	-377.5634	0.18908	0.03338	0.02839	-0.937	6.49	0.00	0.94	6.56
MP2	6-311++G**	-378.8568	0.18549	0.03270	0.02782	-0.938	5.94	0.00	1.03	6.03
DFT/B3LYP	6-311++G**	-379.9578	0.18640	0.03301	0.02806	-0.937	6.86	0.00	0.80	6.91
DFT/BPW91	6-311++G**	-379.9112	0.18460	0.03273	0.02781	-0.929	7.02	0.00	0.79	7.06
Expérience [4, 7]			$0.18610 \pm 1.65 \cdot 10^{-5}$	$0.03303 \pm 0.29 \cdot 10^{-5}$	$0.02807 \pm 0.25 \cdot 10^{-5}$	-0.937	6.41 ± 0.03			
<i>MABN</i>										
MP2	6-311++G**	-378.8561	0.1116	0.0400	0.02947	-0.74	-5.17	0.51	1.08	5.29
<i>OABN</i>										
MP2	6-311++G**	-378.8584	0.09951	0.04989	0.03326	-0.49	-3.61	1.62	0.94	4.07

Tableau 2 : Energies relatives, constantes rotationnelles, et dipôles électriques calculés pour les molécules de PABN, MABN et OABN, obtenus par différentes méthodes de calcul.

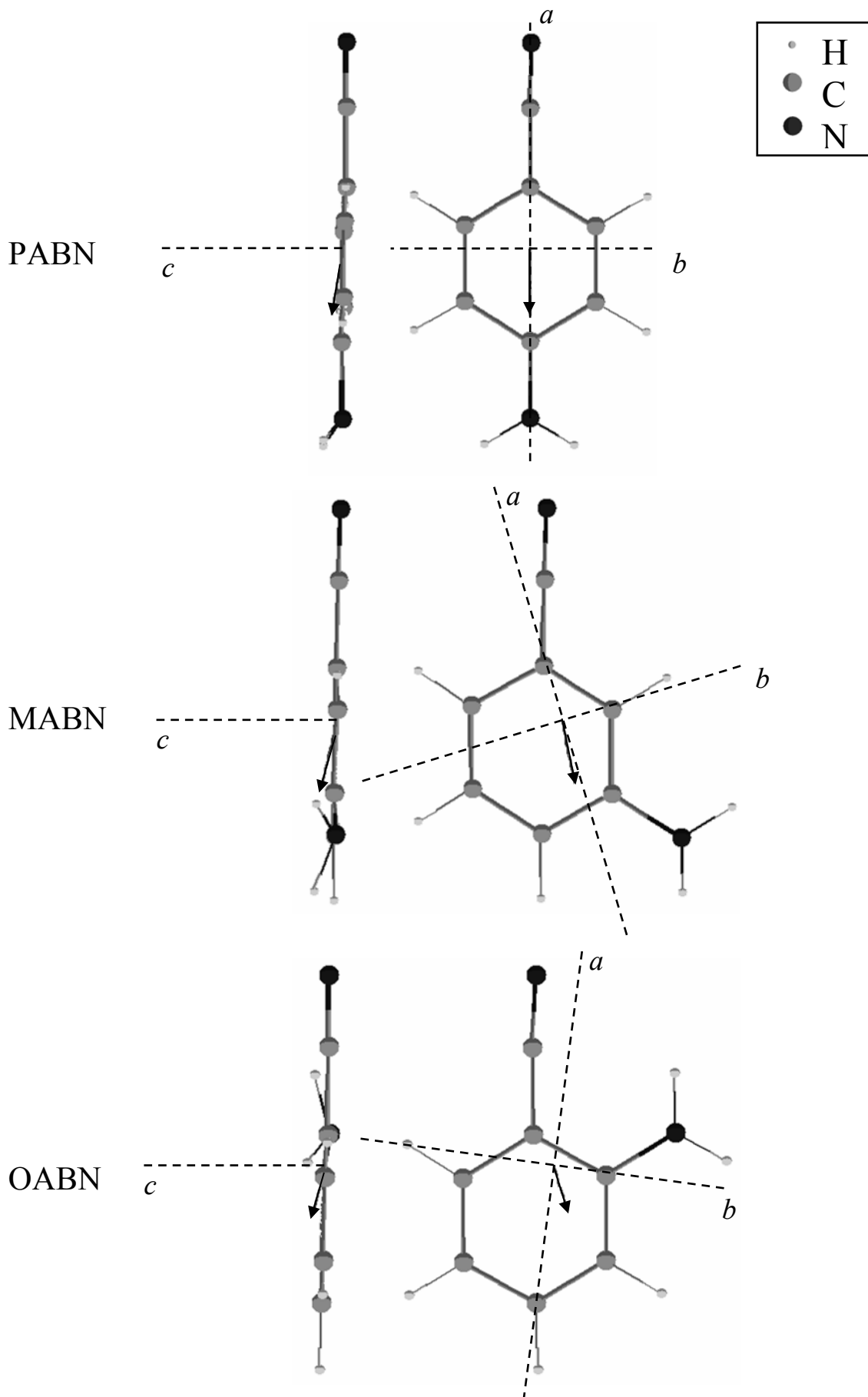


Figure 5 : Géométrie des structures les plus basses en énergie des isomères d'ABN, obtenues en utilisant la méthode MP2. Les flèches indiquent les directions et la grandeur relative du dipôle électrique pour chaque molécule. Les axes hachurés représentent les axes d'inertie principaux a , b et c .

d) Résultats et discussion

Une fois les constantes géométriques (rotationnelles) déterminées, des simulations de rotation des molécules asymétriques en champ électrique sont réalisées (cf. chapitre II- paragraphe IV –C-2). On obtient des courbes théoriques (I/I_0 versus F) à comparer avec les résultats expérimentaux. La figure 6 montre ces comparaisons respectivement pour PABN, MABN, OABN. Les courbes en ligne continue correspondent aux résultats des simulations pour chaque molécule. Un bon accord expérience-simulation est observé pour le PABN. Pour MABN, OABN les simulations ne reproduisent pas les points expérimentaux. Ceci est particulièrement vrai pour OABN à partir d'un champ supérieur à $3 \cdot 10^6$ V/m.

Plusieurs pistes pourraient expliquer le désaccord observé entre expérience et simulation pour OABN et MABN. Une erreur sur la valeur calculée du dipôle semble peu probable puisque pour reproduire l'expérience il faudrait des dipôles beaucoup trop faible et peu réaliste (notamment à la vue des dipôles estimés par le modèle additif). Une deuxième piste pouvant être abordée concerne la validité du processus adiabatique suivi par les molécules à l'entrée du déflecteur. Cependant en utilisant une distribution thermique (énergie en champ électrique $E_i|_{F \neq 0}$ au lieu de l'énergie sans champ $E_i|_{F=0}$) les simulations réalisées donnent les mêmes profils de déflexion. Ceci est dû au fait que l'effet Stark est faible devant la rotation : $H_{Stark} \ll H_{rot}$. Les états pouvant se croiser à cause de l'effet Stark ont initialement la même population. Pour la même raison les passages diabatiques (ayant lieu pour des croisements à faible gap) ne devraient pas modifier les profils de déflexion.

Une grosse différence entre PABN et MABN ou OABN réside dans la symétrie de la molécule. Classiquement une molécule asymétrique en champ électrique devient un système non intégrable [1]. Pour un tel système, un comportement chaotique des trajectoires est attendu. Le *degré de chaos* dépend du degré d'asymétrie de la molécule (constantes de rotation) et de l'intensité du couplage avec le champ électrique (composantes du dipôle électrique, et valeurs du champ électrique). Il peut être déterminé à partir d'une analyse statistique des spectres de rotation de la molécule. Dans le paragraphe suivant on présente les résultats d'une telle analyse statistique dont les détails de la procédure sont décrits dans l'annexe A1.

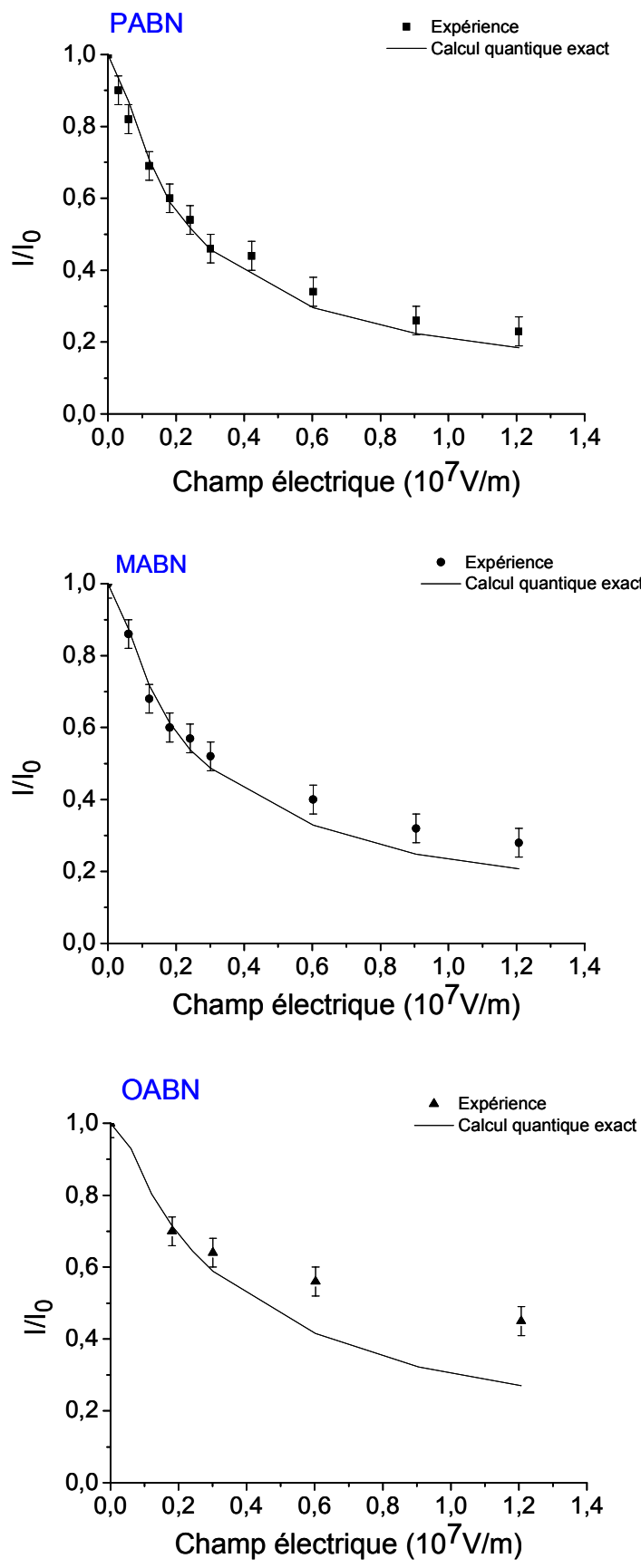


Figure 6 : Evolution (I/I_0 ; F) obtenues pour les trois isomères d'ABN. En ligne continue est tracée la courbe théorique résultant du calcul quantique exact.

e) Analyse statistique et spectre de rotation

La figure 7 présente les niveaux d'énergie de OABN en fonction du champ électrique (du 108^{ème} au 125^{ème} pour $M = 1$, ce qui correspond à $(8 \leq J \leq 13)$). Cette figure illustre le comportement typique d'une molécule asymétrique dans un champ électrique. Un zoom d'une région des niveaux d'énergie pour des champs électriques de l'ordre de 10^7 V/m, montre que tous les croisements de niveaux sont évités (couplages μ_x, μ_y, μ_z cf. chapitre II). Pour un champ nul, l'espacement entre les niveaux est irrégulier et de nombreuses dégénérescences (ou quasi-dégénérescences) sont observées. Par contre pour un champ de $1.2 \cdot 10^7$ V/m, les espacements sont beaucoup plus réguliers. Cette régularité est la conséquence des nombreux couplages existant pour une molécule asymétrique en champ électrique. Elle est caractéristique d'un système non intégrable et elle peut servir de mesure du degré de chaos d'un système (cf. annexe A1 ; [8]).

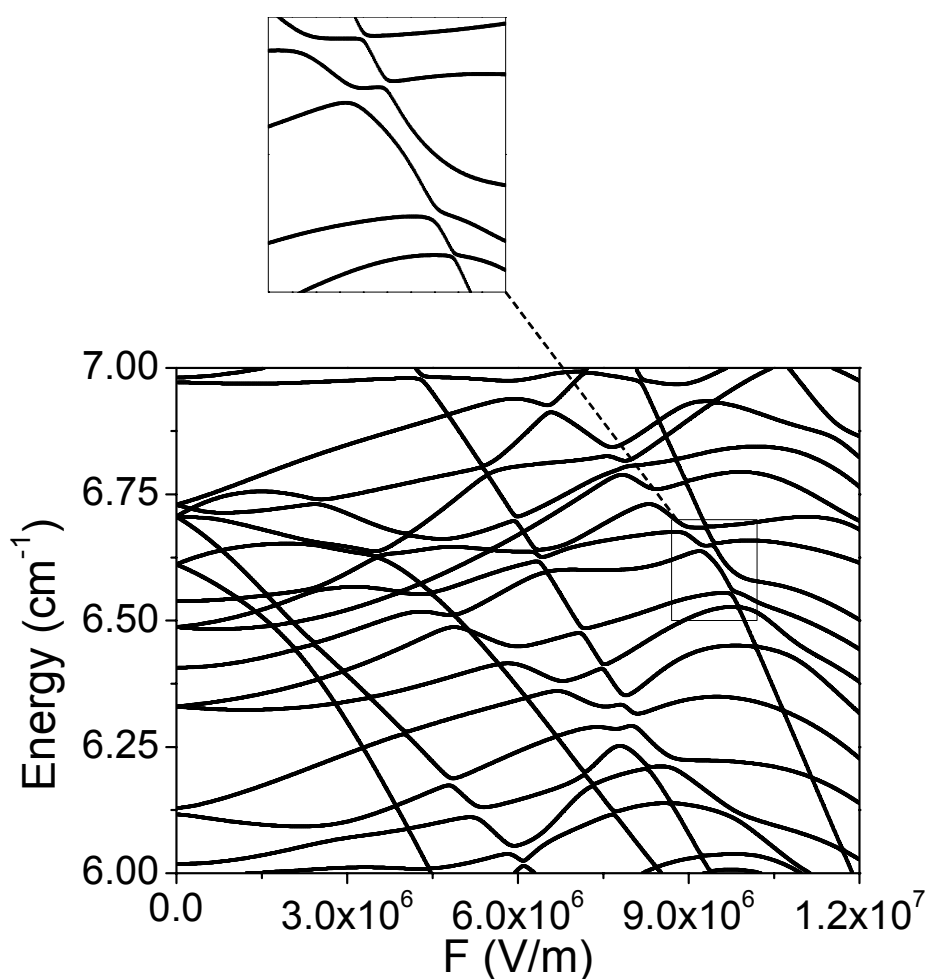


Figure 7 : Evolution de l'énergie en fonction du champ électrique, du 108^{ème} au 125^{ème} niveaux (J allant de 8 à 13) et pour $M = 1$. Ceci pour la molécule *ortho*-amino benzonitrile.

Pour quantifier la différence de caractère chaotique entre les isomères d' amino-benzonitrile, une analyse statistique a été utilisée. Une mesure statistique pertinente est donnée par la distribution des espacements entre plus proches voisins (NNSD : nearest neighbour spacing distribution).

La figure 8 présente les histogrammes NNSD pour les niveaux d'énergie ($M = 1$) de OABN et de PABN en présence d'un champ électrique de $1.21 \cdot 10^7$ V/m. La procédure d'obtention de cet histogramme est expliquée en annexe A1 (équations A1-1 à A1-3). En haut de la figure, l'histogramme est calculé pour les premiers 700 niveaux les plus bas en énergie. En bas de la figure les histogrammes de 700 niveaux intermédiaires (701^{ème} au 1400^{ème}) sont présentés. Pour cette analyse, les niveaux rotationnels allant de $J = 0$ à $J = 50$ ont été pris en compte. Pour OABN, on observe pour les premiers 700 niveaux (les plus bas en énergie) une distribution proche de celle de Wigner (ligne pointillée figure 8-a). Cette tendance est moins claire pour PABN. D'autre part, les histogrammes des niveaux intermédiaires correspondent à un état intermédiaire où le couplage et la répulsion entre les différents niveaux sont moins marqués. Dans ce cas la distribution des niveaux est plus irrégulière que celle du cas des niveaux les plus bas. Ceci est en particulier clair pour le cas du PABN (8-d) où la distribution est proche de celle de Poisson. Cette différence de statistique entre les niveaux les plus bas et entre les niveaux intermédiaires a été déjà observée pour la molécule d'eau (H_2O) dans un champ électrique intense [9]. Une interprétation possible à cette différence de statistique entre niveaux de plus basse énergie et niveaux intermédiaires peut provenir du fait que les états de moments angulaires faibles sont plus facilement perturbés par le champ électrique.

Les histogrammes NNSD peuvent être simulés par une distribution de Brody et un paramètre q défini dans l'équation (A1-6) de l'annexe A1. q est obtenu par une minimisation par moindres carrés de la distribution de Brody [8] obtenue avec les 1500 premiers niveaux. Nous avons réalisé cette procédure d'ajustement, et déterminé le facteur q de Brody pour chaque valeur du champ électrique de 0 V/m à $1.2 \cdot 10^7$ V/m.

La figure 9 montre l'évolution de q pour les trois molécules PABN, MABN, OABN. Pour $F = 0$, une distribution de Poisson ($q = 0$) est obtenue pour les trois isomères. Ceci reflète le comportement typique des spectres des systèmes classiques intégrables. Une augmentation de q est observée lorsque F croît. Les évolutions de q pour OABN, et MABN sont similaires avec q de l'ordre de 0.4 pour des champs électriques de l'ordre de $1.2 \cdot 10^7$ V/m. A cette

valeur, l'effet du chaos n'est pas négligeable (surtout pour les bas niveaux). D'autre part, pour PABN l'évolution de q est plus faible. On trouve $q = 0.2$ pour les champs $> 1.2 \cdot 10^7$ V/m.

PABN est faiblement asymétrique et le dipôle est très proche de l'axe principal d'inertie (μ_c , μ_b faibles). Ceci explique qu'en présence d'un champ électrique PABN ait un comportement moins chaotique que MABN et OABN.

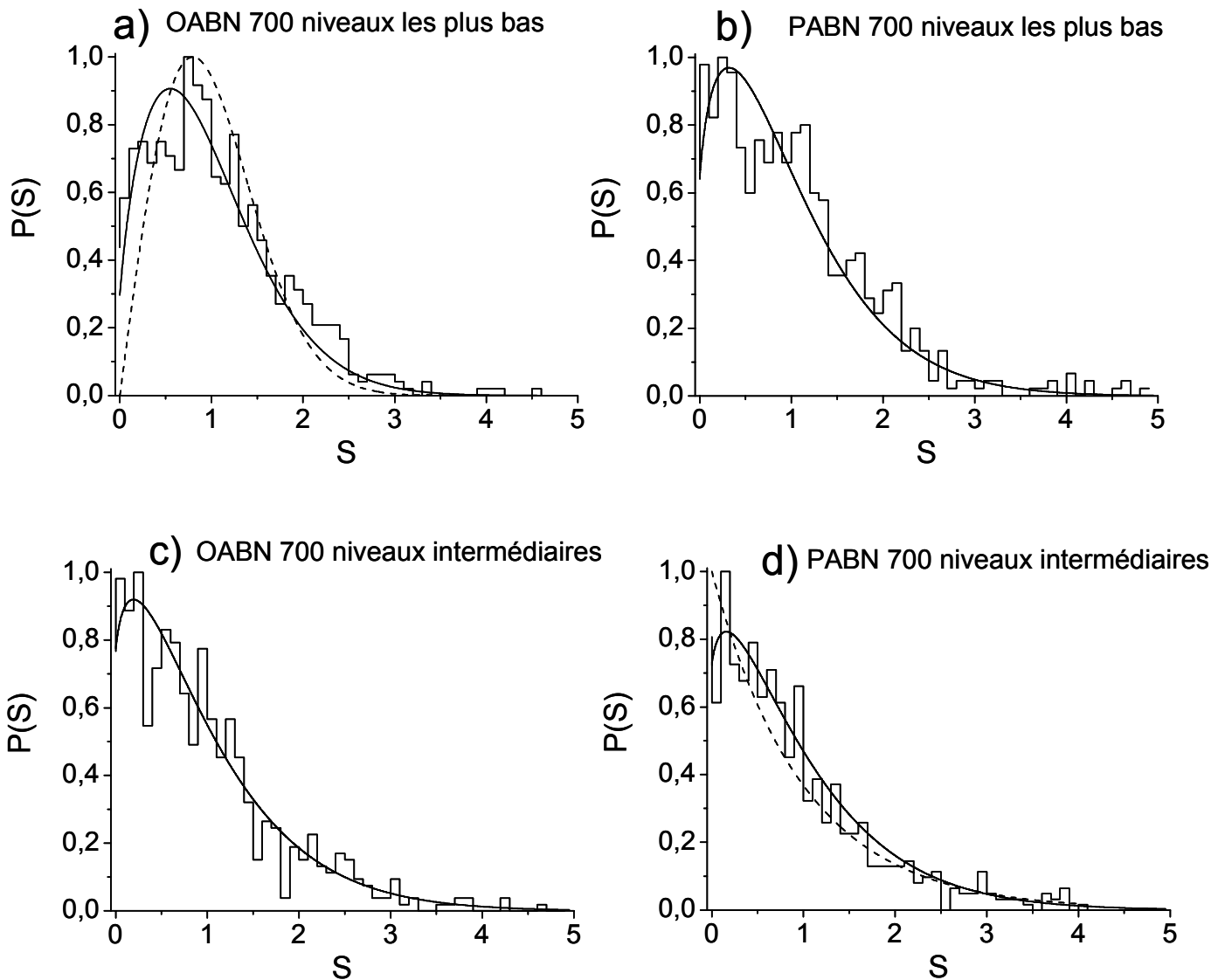


Figure 8 : Histogrammes NNSD, obtenus pour OABN et PABN, respectivement pour les premiers 700 niveaux les plus bas, et les 700 niveaux intermédiaires. ($M=1$, et $F=1.21 \cdot 10^7$ V/m). Les lignes pointillées en a) et d) représentent respectivement une distribution de Wigner et une distribution de Poisson.

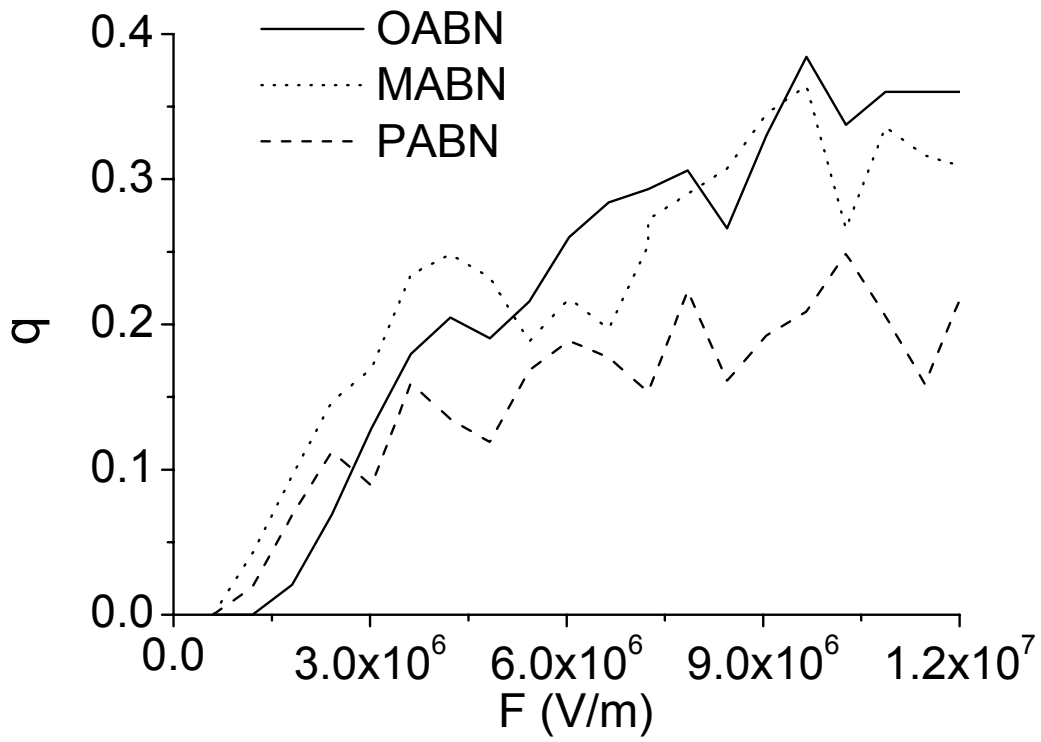


Figure 9: Evolution du paramètre q de Brody en fonction du champ électrique pour les trois isomères, avec $M=1$.

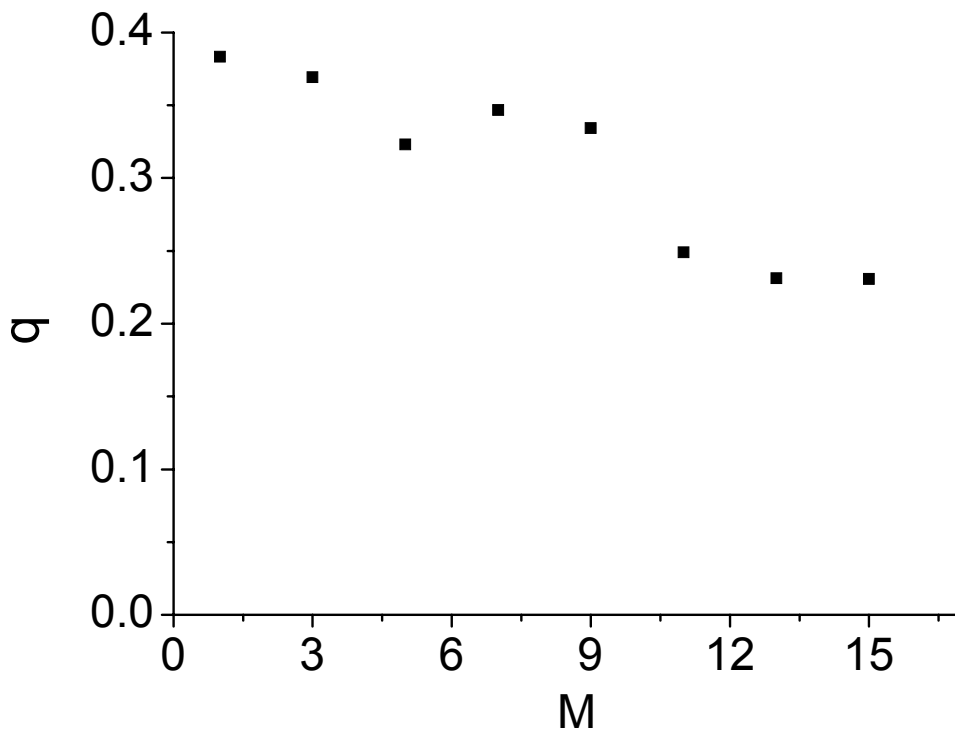


Figure 10 : Evolution du paramètre de Brody q en fonction du nombre quantique M (cas de OABN), pour $F=1.21 \cdot 10^7$ V/m. Les 1500 premiers niveaux sont pris en compte pour déterminer q à chaque valeur de M .

On peut également étudier l'évolution du comportement chaotique pour les isomères d'ABN dans un champ électrique, en fonction du nombre quantique M . La figure 10 présente pour OABN (la molécule la plus asymétrique) et pour un champ $F = 1.21 \cdot 10^7$ V/m cette évolution du paramètre q . La valeur de q décroît lentement de ~ 0.4 à ~ 0.2 dans l'intervalle $1 \leq M \leq 15$. Un comportement similaire est trouvé pour MABN.

En résumé, dans un champ électrique statique, le mouvement de rotation d'une molécule asymétrique est non intégrable. Le comportement chaotique peut être quantifié par une analyse statistique. L'analyse de Brody, montre que PABN est moins chaotique que MABN et OABN. Un mouvement chaotique signifie que la moindre perturbation du mouvement de rotation induit une perte de mémoire de cette rotation initiale. Cette perte de mémoire explique le désaccord (cf. figure 6) observé entre l'expérience et les simulations pour MABN et OABN.

La seconde étape consiste à réaliser une perturbation qui induit un changement des trajectoires des molécules asymétriques et par suite un changement de la projection moyenne du dipôle. Une telle perturbation à la rotation peut être due, entre autre, à un couplage vibration-rotation ; à une inhomogénéité du champ électrique ou à une interaction avec d'autres particules (collisions). Dans le prochain paragraphe nous verrons des expériences de déflexion en changeant le nombre de collisions entre les molécules d'ABN et les atomes du gaz rare porteur. Ces expériences viennent étayer ces hypothèses.

III- Influence des collisions

a) Ajout d'un gaz dans le déflecteur

Des expériences de déflexion électrique ont été réalisées en présence de collisions, en utilisant une procédure qui consiste à introduire une fuite régulée de néon dans l'enceinte contenant le déflecteur. La pression dans cette chambre durant un fonctionnement routinier est de $2.3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Avec la fuite de néon la pression s'élève à $3.6 \cdot 10^{-6}$ mbar. Durant ce dernier cas, les molécules traversant le déflecteur sont soumises à des collisions à longues distances (cf. annexe A2). On estime qu'au maximum une collision frontale entre la molécule et un atome de néon est produite dans le déflecteur (annexe A2). Notons que ces collisions frontales sont à

proscrire. En effet une molécule qui subit une collision frontale (petit paramètre d'impact), aura une modification de trajectoire et sera perdue.

La figure 11 présente un exemple des profils de déflexion obtenus pour les trois isomères d'ABN, avec une fuite de néon dans le déflecteur (figures à gauche) et sans fuite de néon (figures à droite). On note une augmentation de la largeur à mi hauteur des profils ($\sim +25\%$) en présence du néon dans le déflecteur et pour un champ nul.

On remarque que la déflexion de PABN ne dépend pas (ou très peu) des conditions de collisions, son étalement est peu perturbé par les collisions. Ceci confirme l'analyse statistique donnant un caractère peu chaotique pour PABN. Par contre pour MABN et OABN, on observe des différences entre les résultats des expériences faites avec ou sans néon dans le déflecteur. L'étalement du jet dépend des conditions de pression dans le déflecteur.

Dans la figure 12 on présente les évolutions de l'intensité relative du profil I/I_0 en fonction du champ électrique, pour les trois isomères. Ceci dans les deux cas, avec et sans ajout du néon dans le déflecteur.

Pour les deux molécules MABN et OABN, l'ajout d'un gaz tampon dans le déflecteur diminue l'étalement du jet. On interprète cet effet par le fait que les collisions à grandes distances apportées par la fuite du néon, sont suffisantes pour déclencher le chaos et induire une perte partielle de la mémoire de rotation de ces molécules en champ électrique.

Ces collisions à grand paramètre d'impact peuvent induire une modification du mouvement de rotation de la molécule sans modification significative de la trajectoire.

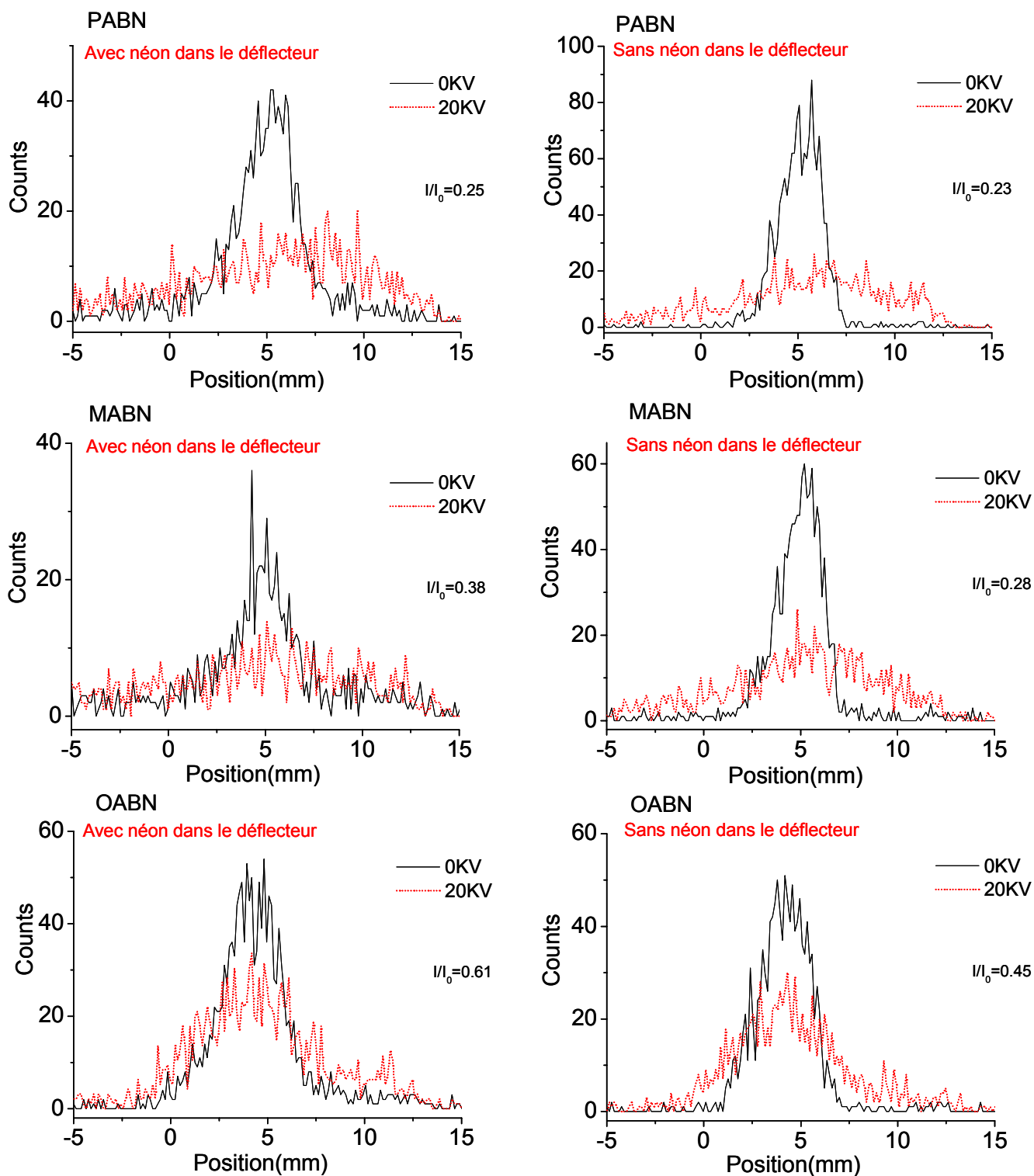


Figure 11 : Profils de déflexion à 20 kV obtenus respectivement pour le *para*, *meta* et *ortho*-aminobenzonitrile. A gauche sont les résultats de l'expérience avec collisions dues au néon dans le déflecteur. A droite on présente les résultats dans les conditions ordinaires (sans fuite).

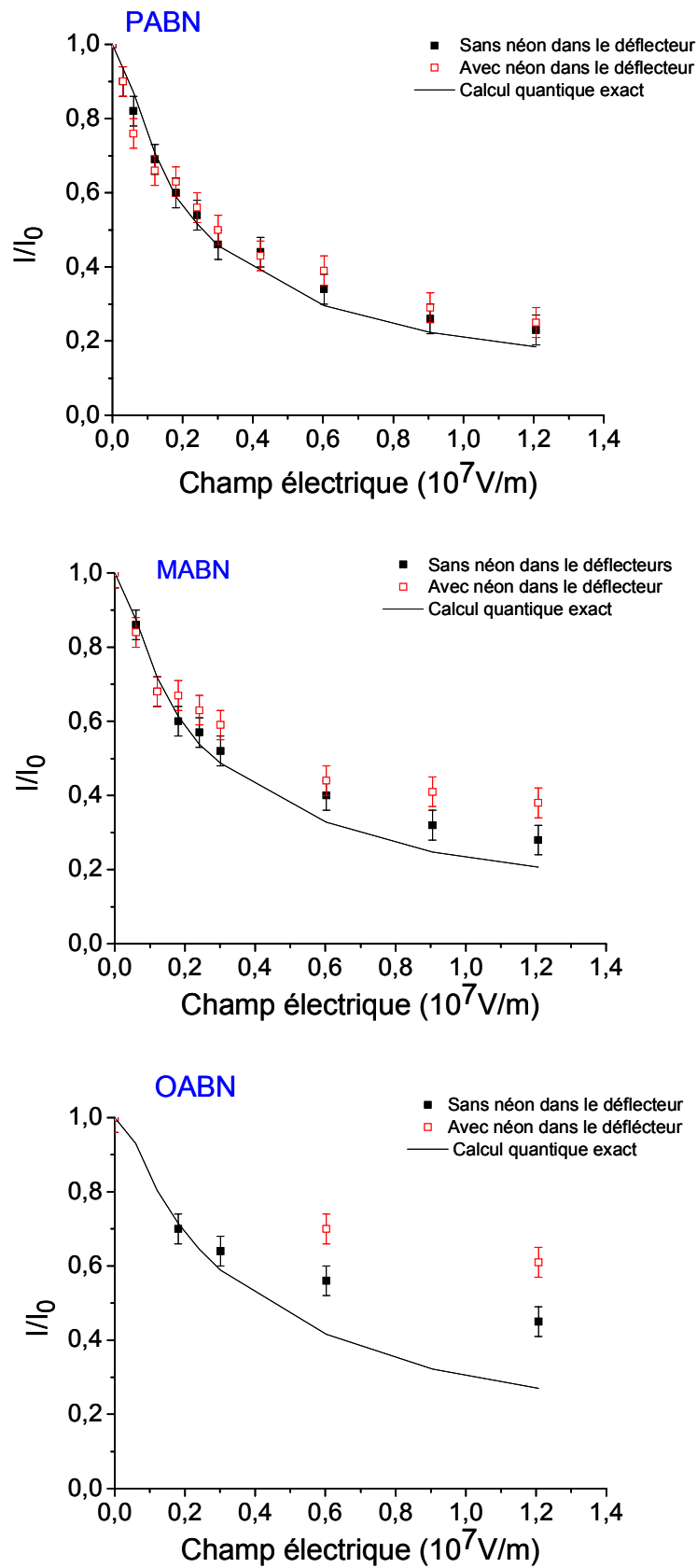


Figure 12: Evolutions (I/I_0 ; F) obtenues pour les trois isomères d'ABN, respectivement avec et sans néon dans le déflecteur. En ligne continue, la courbe théorique résultant du calcul quantique exact.

b) Effets de vitesse et de gaz porteur

1- Flux continu d'hélium dans la source

Une autre façon d'induire des collisions est d'augmenter les différences de vitesses entre le gaz porteur et les molécules du jet. Pour cela nous avons appliqué à notre vanne piézo-électrique (contrôlant le pulse d'hélium porteur) une tension constante. Ceci induit dans la source un flux continu d'hélium. Les atomes ou molécules qui sortent de la source ont une distribution large de vitesse (distribution thermique cf. annexe A2). Avec le flux continu d'hélium, des atomes d'hélium sortent à des temps différents et avec des vitesses différentes de celles des molécules d'ABN. Il peut alors y avoir des collisions entre ces espèces. La figure 13 présente pour les trois ABN une comparaison à 20 kV entre les profils obtenus sans et avec ce flux. Encore une fois le profil de PABN dépend peu des conditions de collisions. Par contre, les étalements du MABN et OABN sont drastiquement modifiés.

Dans cette dernière expérience (flux continu d'hélium), lorsqu'on applique un champ électrique ($F > 1.21 \cdot 10^7$ V/m), les profils de déflexion ne sont plus symétriques. Une déflexion globale du profil commence à apparaître (cf. figure 13). Cette déflexion est due à un fort comportement chaotique des trajectoires rotationnelles. Les molécules ont perdu leur mémoire de niveau rotationnel. Cette perte de mémoire induit une diminution de l'effet de champ électrique. Dans le cas limite d'un comportement fortement chaotique, cela signifie que la corrélation $\langle \mu_z(0)\mu_z(t) \rangle_{t > \text{quelques } \mu\text{s}} \rightarrow 0$ (Eq.2-48) est vérifiée. Toutes les molécules tendent alors à être déviées de la même quantité qui est donnée par la théorie de la réponse linéaire (Eq.2-49).

Dans la figure 14, on trace pour les trois isomères, l'évolution du rapport d'étalement I/I_0 en fonction du champ électrique appliqué, respectivement avec et sans flux continu d'hélium. Ce rapport est comparé avec celui prédit par les simulations d'un rotateur rigide. Comme on l'a vu l'interaction champ électrique-dipôle pour le PABN est quasiment la même dans toutes les conditions des collisions. Pour OABN et MABN, une évolution similaire aux expériences avec fuite du néon dans le déflecteur est observée. La perte de mémoire conduit à un rapport I/I_0 plus faible. La figure 15 résume les effets de collisions obtenus pour les trois isomères d'ABN dans les diverses conditions.

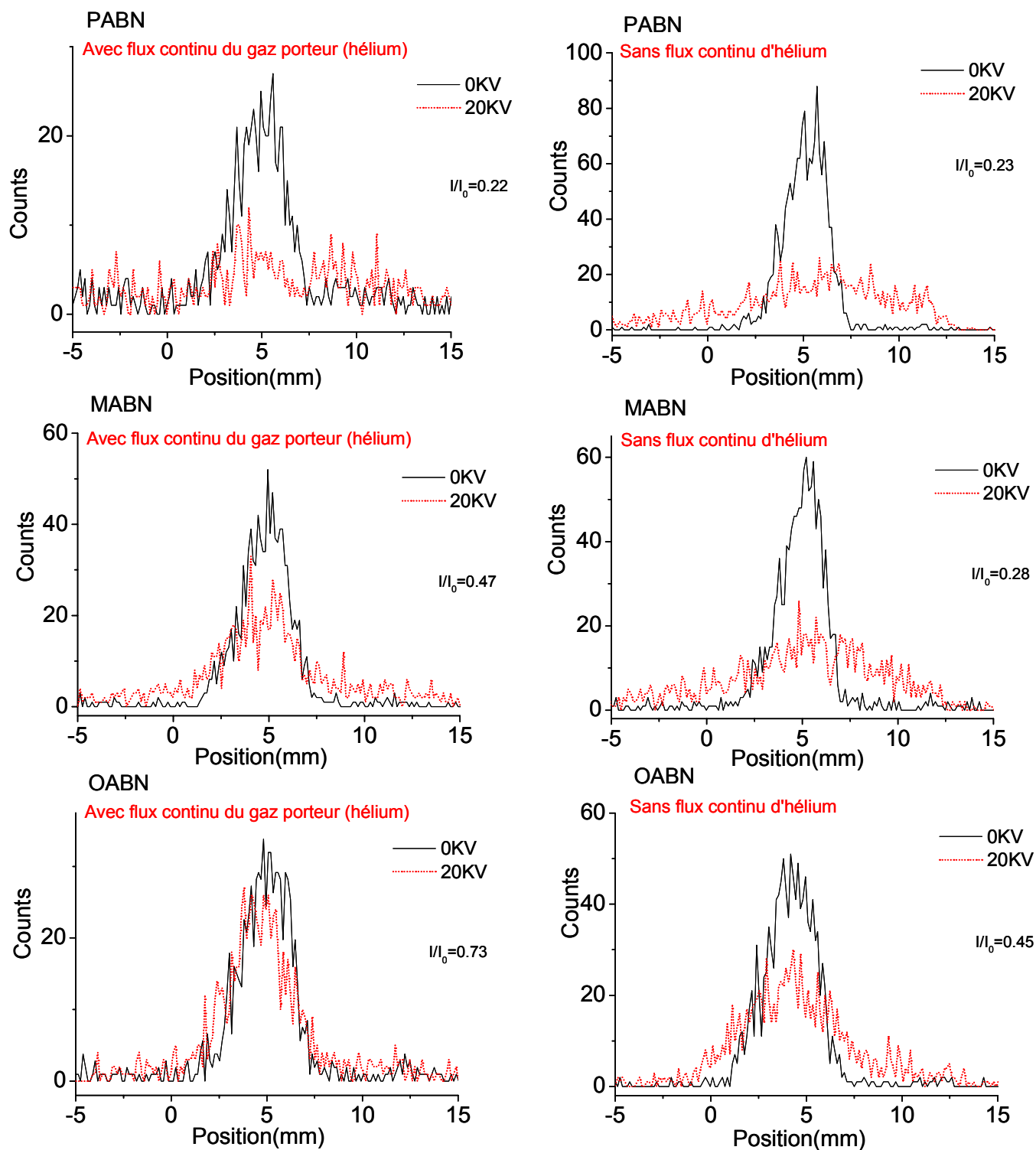


Figure 13 : Profils de déflexion à 20 kV obtenus respectivement pour le *para*, *meta* et *ortho*-aminobenzonitrile. A gauche, les résultats de l'expérience en présence d'un flux continu d'hélium. A droite on présente les résultats dans les conditions ordinaires (sans fuite).

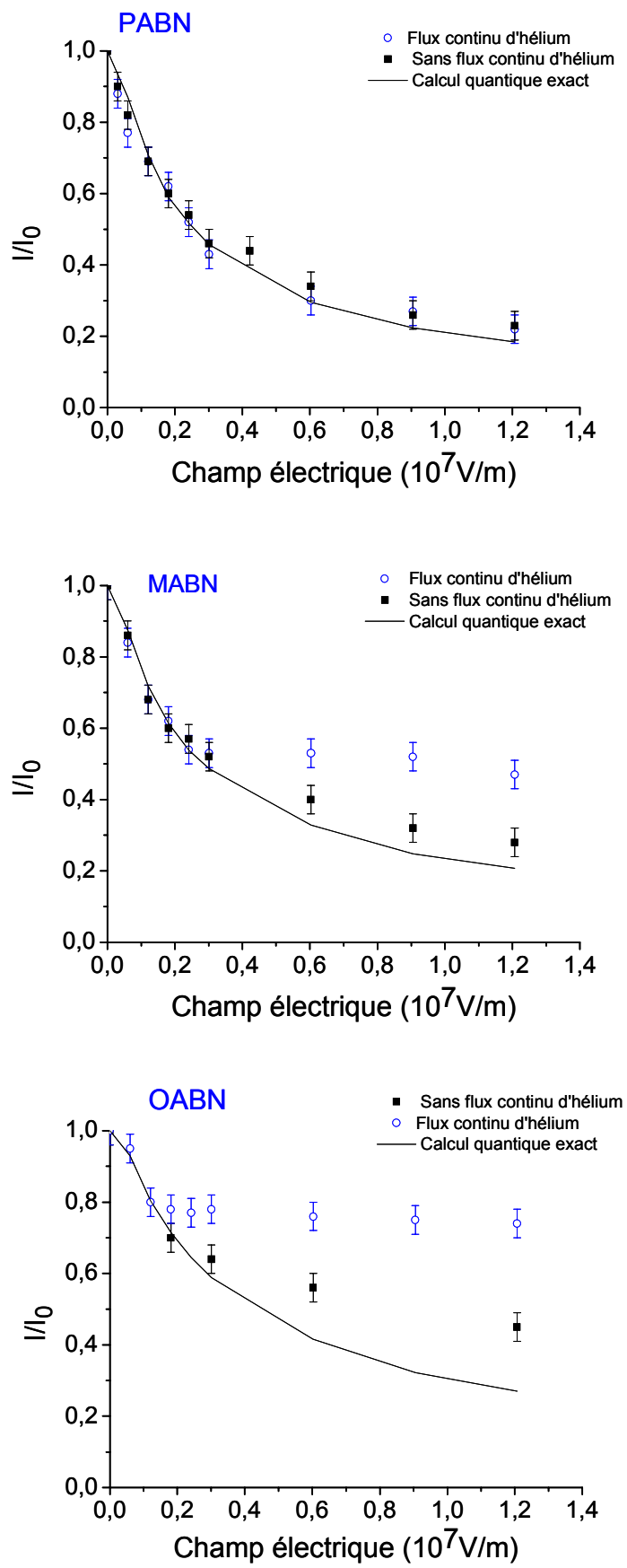


Figure 14: Evolutions ($I/I_0; F$) obtenues pour les trois isomères d'ABN respectivement avec et sans flux continu d'hélium. Ligne continue : courbe théorique résultant du calcul quantique exact.

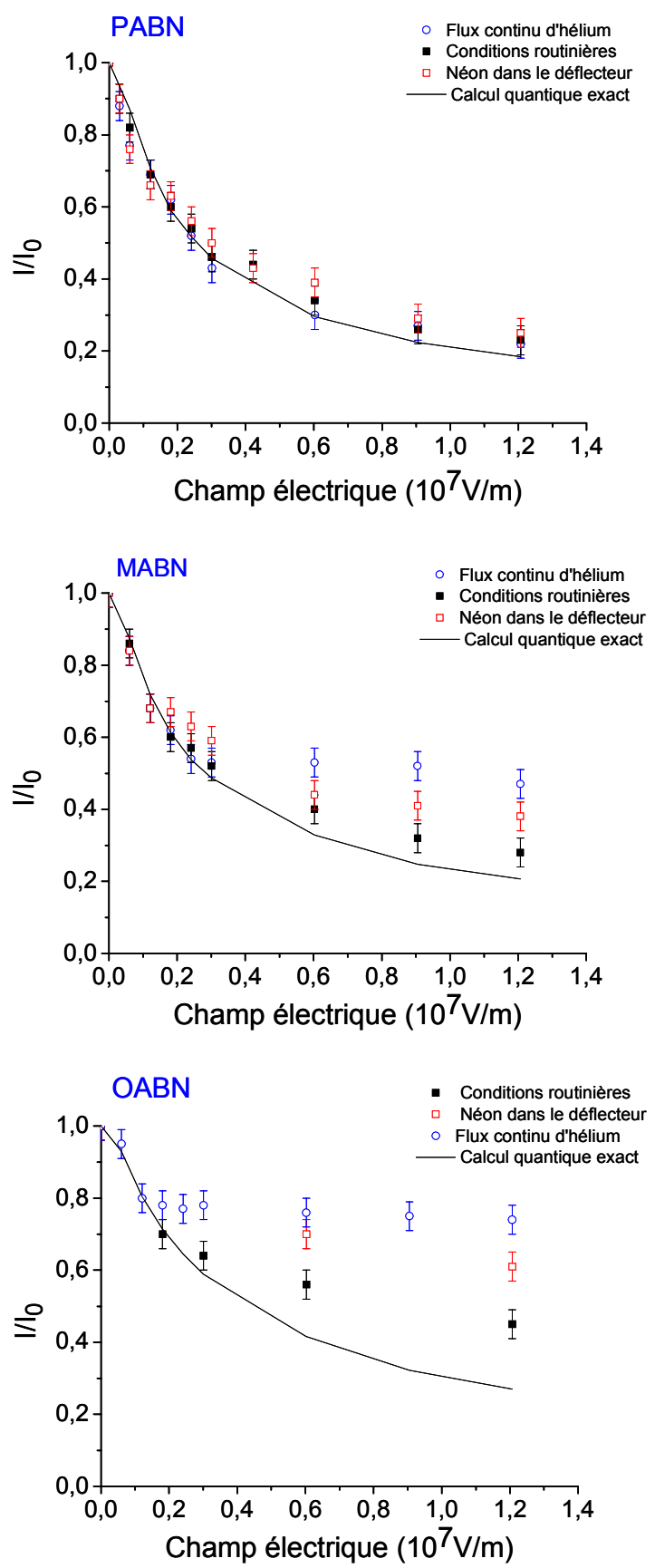


Figure 15: Evolutions ($I/I_0; F$) obtenues pour les trois isomères d'ABN dans diverses conditions de collisions. Ligne continue : courbe théorique résultant du calcul quantique exact.

2- Effet du gaz porteur et cohérence des résultats

Une autre manière de sonder les effets de différences de vitesse entre molécules du jet et gaz porteur sur la déflexion, consiste à changer de gaz porteur. En effet on s'attend à des effets différents dus à la différence de largeur de la distribution de vitesse selon la masse du gaz porteur (cf. annexe A2). Malheureusement il a été impossible de réaliser des expériences de déflexion électrique sur OABN et MABN avec d'autre gaz que l'hélium (difficultés expérimentales et manque de signal). Cependant cette expérience a été possible avec la molécule de PABA. PABA est une molécule intéressante car son comportement va se situer entre PABN et MABN. En effet bien que son asymétrie soit proche de celle de PABN ($\kappa = -0.925$ par rapport à $\kappa = -0.938$ pour PABN), PABA possède de fortes composantes dipolaires μ_b , μ_c et μ_a ($\mu_a = 2.79D$, $\mu_b = -1.22D$, $\mu_c = 1.25D$) [5]. Ceci conduit à un moment dipolaire total très déplacé par rapport à l'axe a . Ainsi on s'attend à ce que cette molécule ait un comportement chaotique relativement important, en tout cas plus fort que celui de PABN.

La figure 16 présente les deux courbes expérimentales I/I_0 de PABA obtenues en utilisant soit l'hélium soit le néon comme gaz porteur. On voit que pour l'hélium les simulations ne sont pas en accord avec l'expérience alors que clairement, un bon accord est obtenu en utilisant le néon. Ainsi avec des collisions diminuées dans ce dernier cas, on a pu éviter la perte de mémoire du mouvement rotationnel.

Le résultat obtenu à l'hélium pour PABA confirme que pour un jet moléculaire, la simple différence de vitesse entre l'hélium et les molécules de jet, est suffisante pour apporter un nombre suffisant de collisions à grandes distances et ainsi induire des comportements chaotiques en champ électrique pour les molécules asymétriques. Ce dernier résultat explique le désaccord observé dans la figure 6 pour MABN et OABN.

En conclusion de cette partie, les expériences montrent que les profils de déflexion des molécules asymétriques (en κ et en valeurs non nulles μ_b , μ_c) ne peuvent pas être reproduits par les simulations des rotateurs rigides, du fait de leur comportement chaotique induit par les collisions à grandes distances. L'analyse statistique faite confirme que le chaos responsable de cette perte de mémoire rotationnelle, peut être "mesuré" par le paramètre de Brody q .

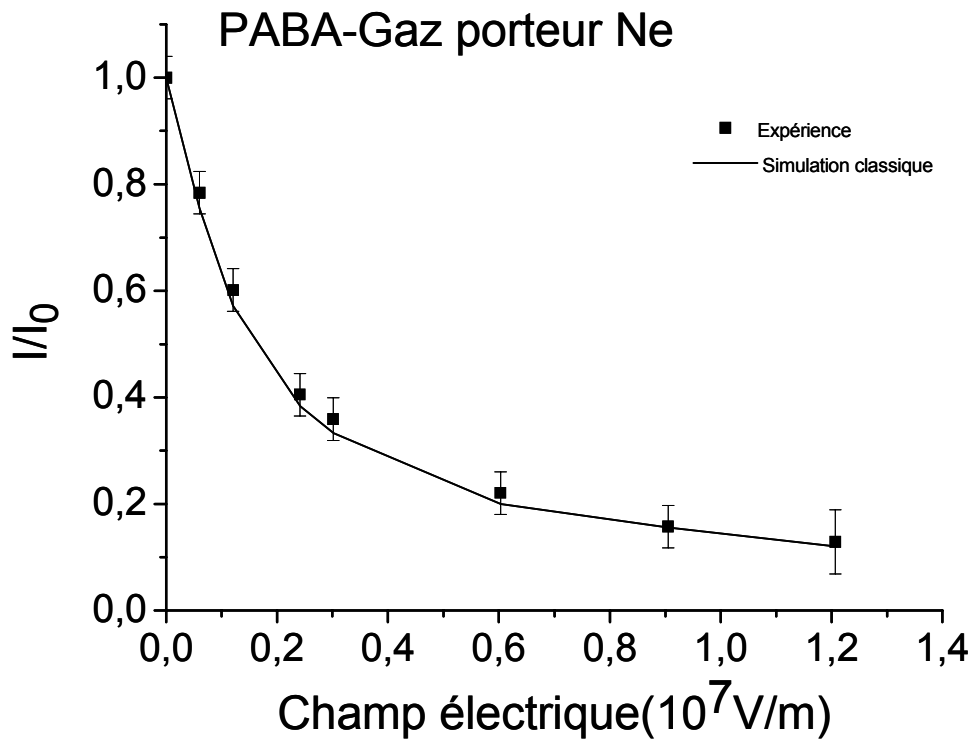
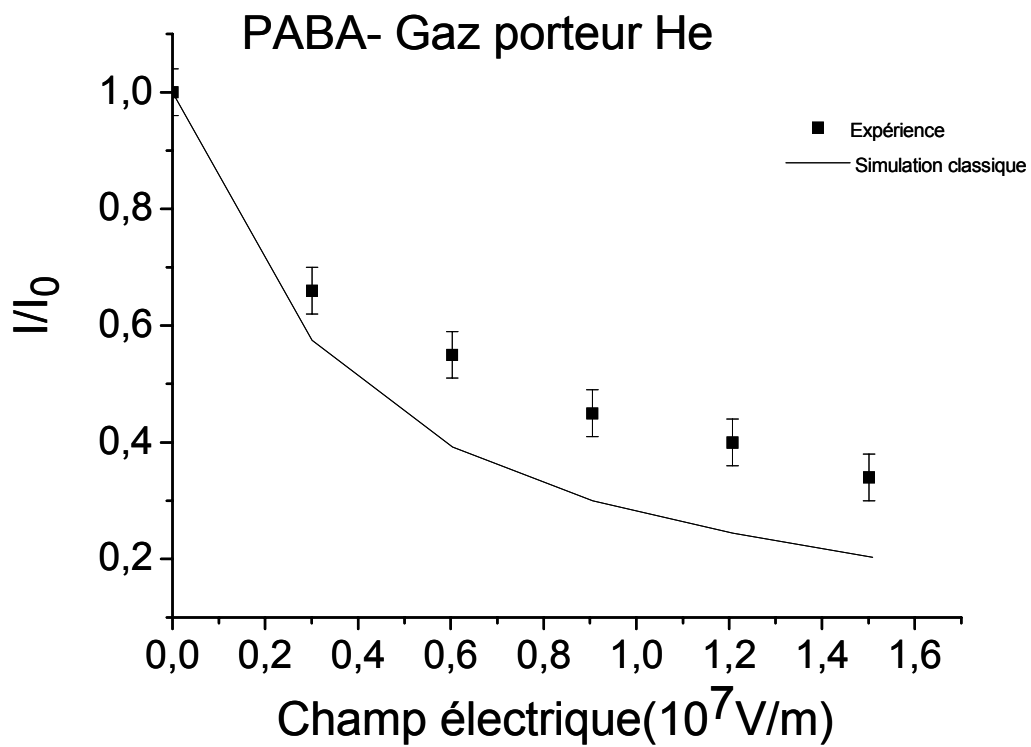


Figure 16: Evolutions (I/I_0 ; F) obtenues pour le PABA en utilisant respectivement l'hélium et le néon comme gaz porteur. La ligne continue est la courbe théorique résultant du calcul classique exacte pour PABA considérée comme toupie_symétrique [5].

IV Effet de la vibration

a) Introduction

Le résultat principal obtenu dans la première partie de ce chapitre est qu'une molécule asymétrique dans un champ électrique est chaotique. Le chaos peut être déclenché par la moindre perturbation de rotation telle que les collisions avec d'autres molécules ou atomes. Dans cette troisième partie on va aborder l'effet du couplage vibration-rotation sur le comportement chaotique. Ceci en réalisant des expériences de déflexion sur des molécules "non rigides" comme le *paradimethyl-aminobenzonitrile* "PDMABN" (où les deux hydrogènes du groupement amine de PABN, sont substitués par deux groupements de méthyle). L'étude sera encore étendue sur l'isomère fortement asymétrique : le *metadimethyl-aminobenzonitrile* "MDMABN". Le couplage vibration-rotation sera suffisant pour déclencher un fort comportement chaotique à cette molécule asymétrique

Notons que dès les années 1990, Farley et McClelland [10] ont montré que dans le cas d'une molécule fortement excitée vibrationnellement, le jet n'est pas étalé mais globalement dévié. Le même effet de la température a également été observé au LASIM dans le cas des systèmes très flexibles (métal-C₆₀; polypeptides) [11, 12]. Ici nous montrons que dans le cas d'une molécule de type toupie asymétrique, une très faible excitation vibrationnelle peut suffire pour observer une déflexion globale.

b) Préparation des barreaux et production des jets

En préparant un barreau de PDMABN (échantillon solide à pureté >98 % de chez SIGMA) dans un rapport 1 : 3 avec la cellulose, une désorption naturelle importante a été observée sans l'application du laser de vaporisation. Pour éviter ce phénomène, on a diminué la concentration du PDMABN dans la matrice jusqu'à l'obtention du rapport critique permettant des travailler dans des conditions propres. Ce rapport a été expérimentalement trouvé égal à 1 : 500 environ.

Pour le MDMABN, c'est un échantillon en phase liquide à température ambiante. Donc pour faire un barreau il a fallu mélanger ~ 30µl de MDMABN (pur à 98 % de chez SIGMA) ce qui est équivalent à 25 mg avec 600 mg de cellulose, et le mélange total a été mixé avec de

l'acétone pour mieux homogénéiser la solution. L'acétone étant un liquide volatil, il s'évapore en quelques minutes à température ambiante, et on obtient finalement un mélange solide (très peu humide) qu'on peut comprimer comme d'habitude sous 10^4 bars pour extraire un barreau solide.

Les conditions de vaporisation et d'ionisation sont identiques à celles des isomères d'aminobenzonitriles (355 nm pour la vaporisation et 266 nm pour l'ionisation). L'hélium est utilisé comme gaz porteur.

La figure 17 présente le spectre de masse obtenu pour le PDMABN (le même spectre a été obtenu pour MDMABN). Il s'agit du pic principal de la molécule PDMABN. Un seul produit de photofragmentation est observé. Il s'agit de la perte d'un hydrogène, sans doute due au fort réservoir d'hydrogène apporté par les groupements méthylés. La distribution isotopique est parfaitement résolue, et une résolution en masse de l'ordre de 2500 est obtenue.

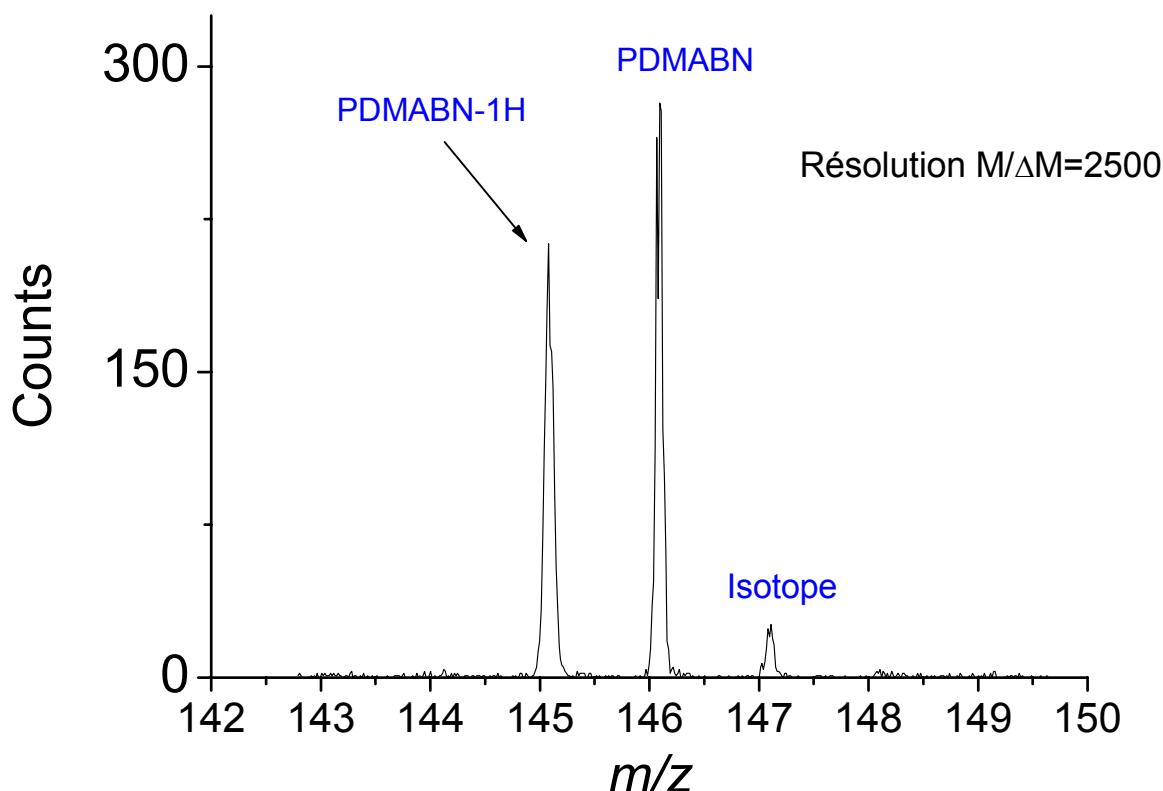


Figure 17 : Schéma du spectre de masse obtenu pour un jet de PDMABN (*paradiméthyl-aminobenzonitrile*). On observe clairement la perte d'un atome d'hydrogène (photofragmentation), et la distribution isotopique parfaitement résolue.

c) mesure de déflexion

Les expériences de déflexion moléculaire ont été réalisées sur les jets de PDMABN et MDMABN où la vitesse sélectionnée était de l'ordre de 1350 m/s dans chaque cas. Après avoir appliqué au déflecteur électrostatique plusieurs différences de potentiel allant de 5 à 20 kV, les spectres ont été enregistrés.

La figure 18 montre un exemple des profils de déflexion du PDMABN obtenus à 10 kV, 15 kV et 20 kV. On voit clairement qu'à partir de 10 kV, une déflexion globale du jet commence à avoir lieu.

La figure 19 montre le même exemple mais pour la molécule MDMABN. Et là, la déflexion globale apparaît bien avant 10 kV. Ceci reflète une perte en mémoire de la rotation.

Pour mieux explorer ces résultats expérimentaux on trace dans la figure 20 l'évolution de la déflexion globale D' en fonction du carré de la tension U^2 appliquée au déflecteur ($\propto \vec{F} \cdot \nabla \vec{F}$). En effet, dans le cas de la réponse linéaire (Eq.2-12), une déflexion globale sans étalement est prédite et cette déflexion est proportionnelle à U^2 . Le comportement en U^2 est observé sur la figure 20.

d) Optimisation des géométries d'équilibre des deux isomères méthylés

Les deux isomères PDMABN et MDMABN ont par rapport aux molécules d'aminobenzonitriles des groupements rotateurs CH_3 à la place des hydrogènes de la fonction amine. On s'attend donc à ce que les propriétés électroniques de ces deux isomères soient similaires à celles des ABN. Dans le tableau 2 on présente les résultats de calcul MP2, avec la base 6-311++G**. Les structures les plus stables montrent que le PDMABN a une très haute symétrie (κ proche de -1). En effet, la fonction nitrile et le cycle phényle sont dans le même plan, par contre l'azote sort du plan et les deux groupements de méthyle sont alors quasiment symétriques par rapport à ce dernier plan. De ce fait le dipôle du PDMABN est principalement porté par l'axe "a" de la molécule. Pour MDMABN on est dans le cas similaire à MABN, une importante asymétrie est observée et des composantes importantes du dipôle sont portées par l'axe "b" et "c".

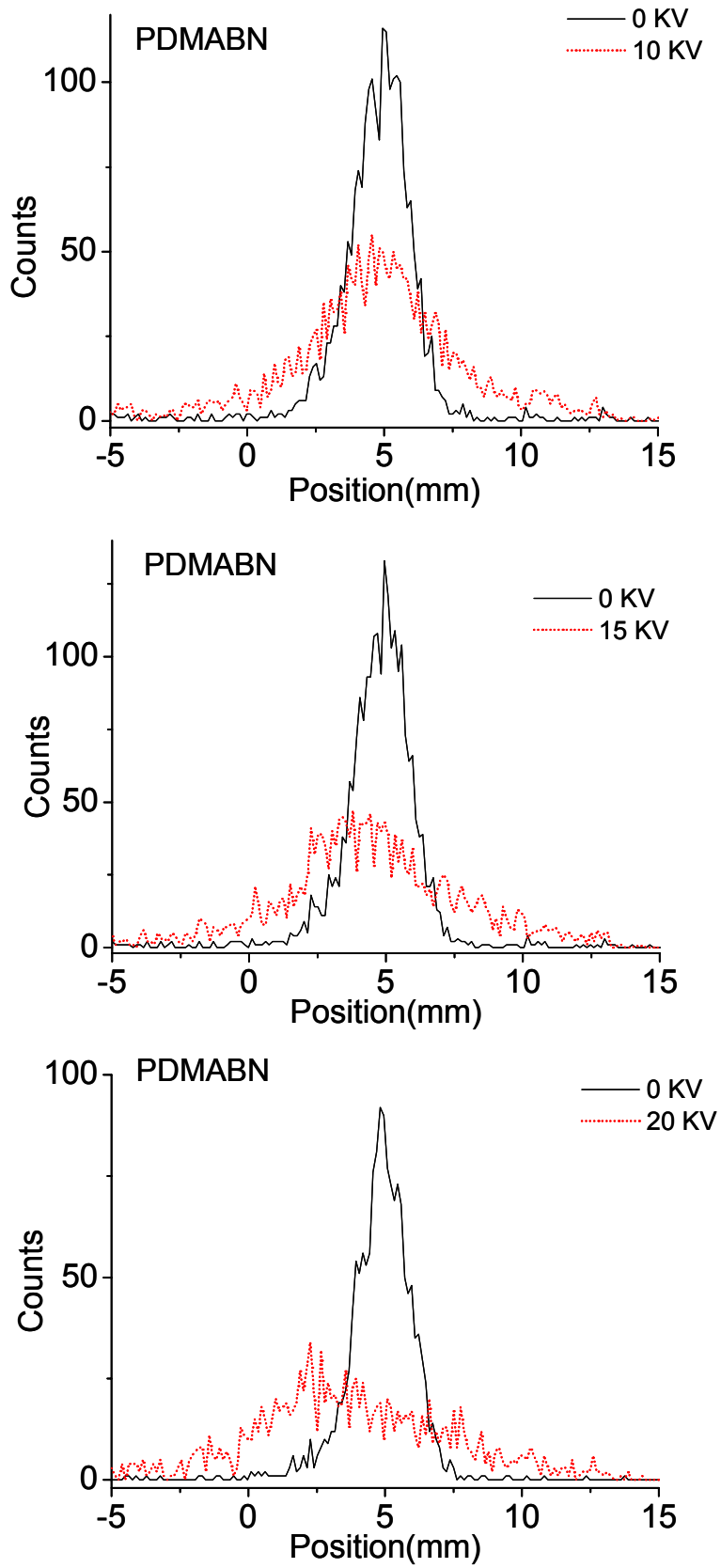


Figure 18 : Profils de déflexion à 10 kV, 15 kV et à 20 kV obtenus pour le *paradiméthyl-aminobenzonitrile*.

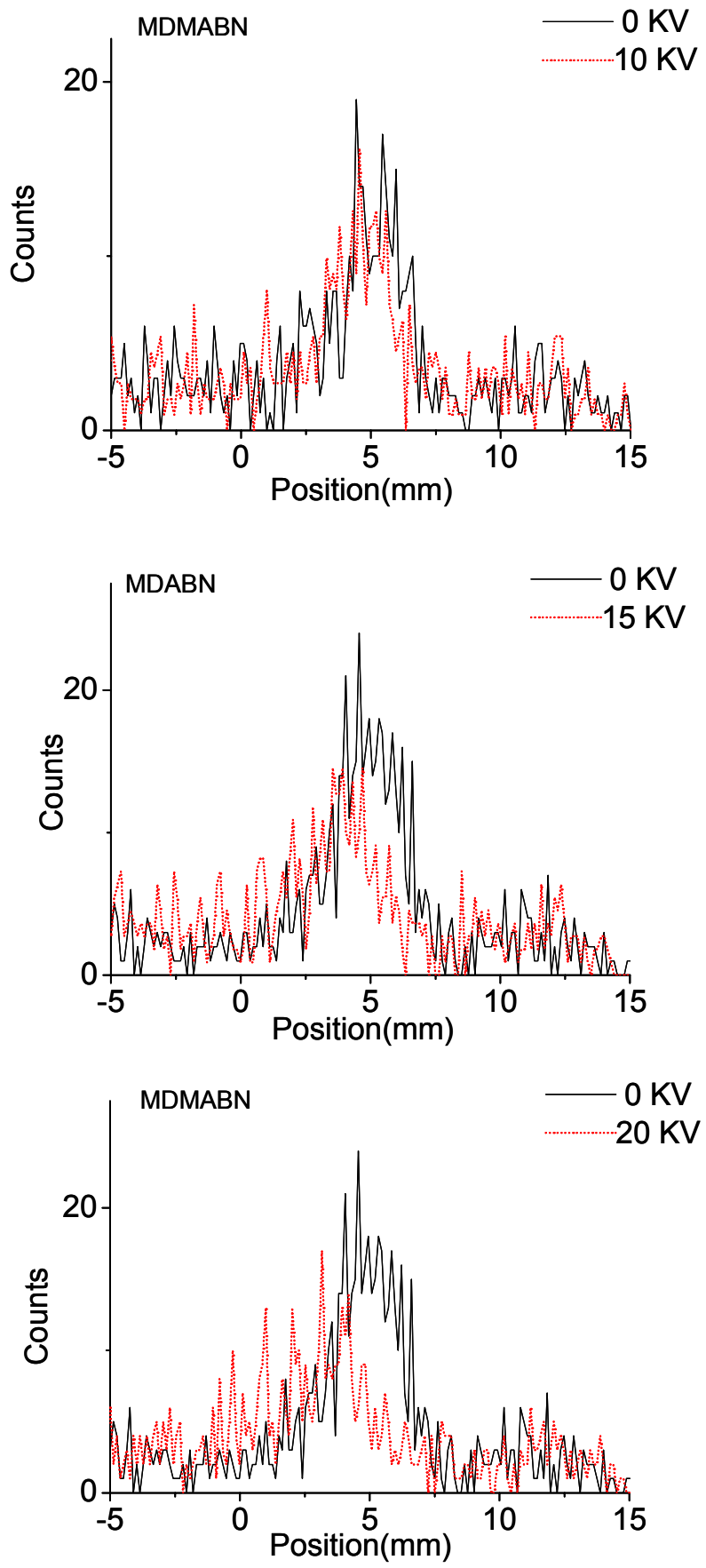


Figure 19 : Profils de déflexion à 10 kV, 15 kV et à 20 kV obtenus pour le *metadiméthyl-minobenzonitrile*.

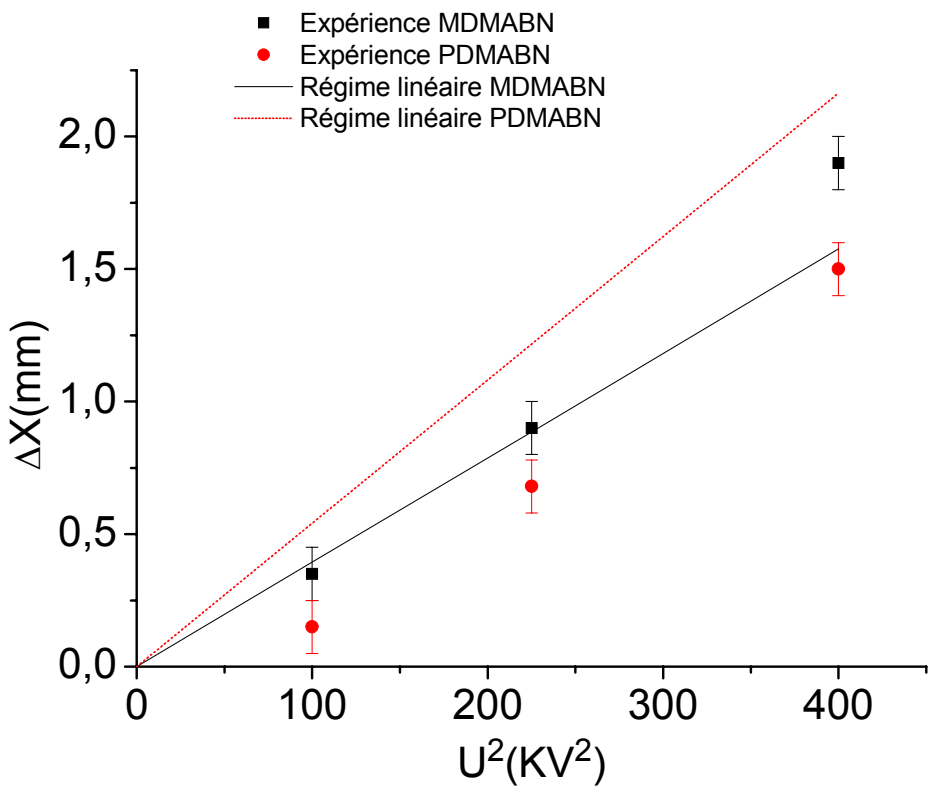


Figure 20 : Evolution de la déflexion globale du profil du jet en fonction du carré de la tension appliquée au déflecteur. Ceci pour PDMABN et MDMABN. Le résultat prévu par le régime linéaire, dans chaque cas est tracé en ligne droite.

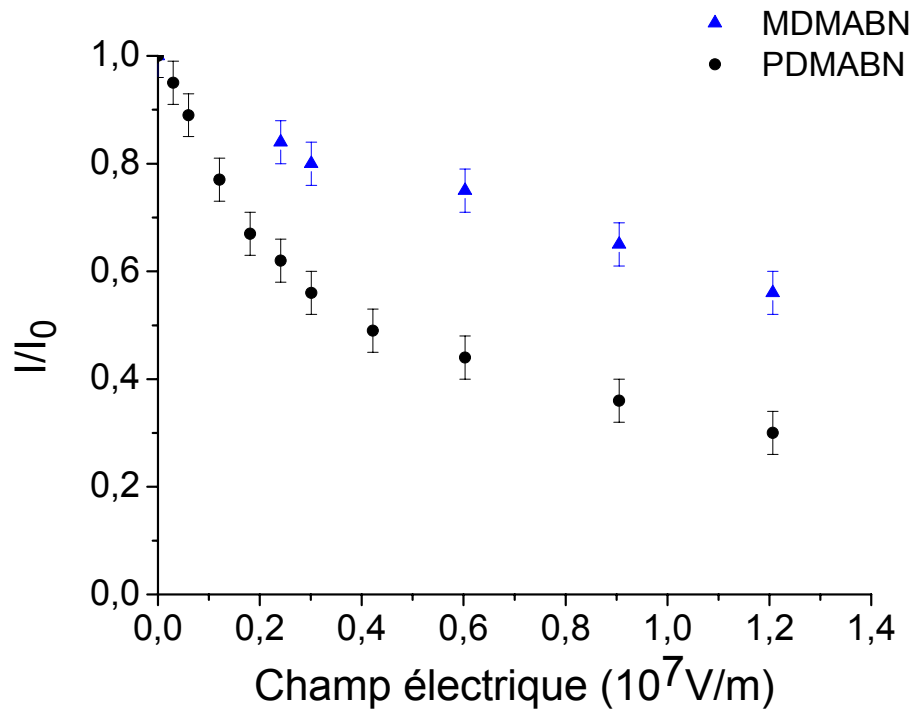


Figure 21 : Evolution du rapport d'étalement du profil (I/I_0) des deux jets de PDMABN et de MDMABN en fonction du champ électrique appliqué dans le déflecteur.

Méthode	Base	Energie (Hartree)	Constantes rotationnelles (cm ⁻¹) et paramètre d'asymétrie				composantes du dipôle (Debye)			
			<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	κ	μ_a	μ_b	μ_c	μ_{total}
<i>PDMABN</i>										
MP2	6-311++G**	-457.2276383	0.11554	0.01920	0.01663	-0.948	6.81	0.00	0.29	6.82
<i>MDMABN</i>										
MP2	6-311++G**	-457.2272304	0.06934	0.02444	0.018266	-0.751	5.56	1.49	0.4	5.77

Tableau 2 : Energies relatives, constantes rotationnelles, et dipôles électriques calculés pour les molécules de PDMABN et MDMABN, obtenus par la méthode de calcul MP2.

e) Discussion des résultats de déflexion et analyse statistique.

1- Analyse statistique et caractère chaotique de MDMABN et PMDMABN

Par analogie avec l'analyse statistique faite pour les molécules d'ABN, nous avons calculé le paramètre q de Brody pour les deux molécules PDMABN et MDMABN dans différents champs électriques. Ceci nous permet de caractériser le comportement chaotique de deux molécules. Dans la figure 22 on présente l'évolution (q versus F) pour les deux isomères de DMABN et pour PABN et MABN, avec $M = 1$. On peut voir clairement que MDMABN est trop chaotique (ce qui justifie la perte de mémoire de rotation observée). PDMABN paraît avoir le même comportement que PABN (peu chaotique). Par contre ceci n'est pas tout à fait vrai, car dans les calculs d'énergies et l'ajustement de q on ne tient pas en compte des groupements rotateurs de méthyle, qui peuvent éventuellement induire des modes de vibration mous et des couplages vibration-rotation. Ces couplages accentuent le comportement chaotique de la molécule en champ électrique et favorisent le passage vers le régime linéaire (cf. déflexion globale du jet observée dans les figures 18 et 19)

2- Comparaison des résultats de déflexion avec les deux approches développés dans le chapitre II.

La figure 23 présente un exemple à 10 kV des profils de déflexion expérimentaux et simulés, obtenus pour les trois molécules de PABN, PDMABN et MDMABN, en supposant les molécules rigides. Un fort désaccord est observé entre l'expérience et la simulation (toupie rigide) pour MDMABN (cf. figure 23). Ce désaccord est attribué au caractère chaotique de la molécule du fait de son asymétrie et de l'existence de couplages rotations-vibrations (dus à l'ajout des groupements méthyle). Ces deux effets induisent une perte de mémoire du mouvement de rotation. L'équation d'autocorrélation du dipôle (Eq.2-48) est alors vérifiée. Le jet est dévié en accord avec les prédictions de la théorie du régime linéaire (Eq.2-50). Le résultat de ce calcul est donné sur la figure 20 (ligne droite). Les couplages rotations-vibrations dans cette molécule sont discutés un peu plus en détail dans le paragraphe qui suit.

3- Origine du couplage rotation vibration dans PDMABN et MDMABN

Des expériences de spectroscopie de fluorescence réalisées par Gibson et collaborateurs sur le PDMABN et PABN [13, 14] montrent que les fréquences de vibration les plus basses en énergie, et les plus peuplés (pics les plus intenses) sont les suivantes: trois premiers modes pour PDMABN qui sont 76 ; 139 et 179 cm^{-1} . Pour PABN les fréquences sont 412 ; 728 ; 886 cm^{-1} . Pour PABN ces modes ne sont pas peuplés à $T = 300 \text{ K}$ ($\sim 200 \text{ cm}^{-1}$). Par contre pour PDMABN, ces trois premiers modes sont peuplés. Le couplage entre rotation et vibration peut se faire ici via les torsions internes de la molécules qui sont peuplés à $T = 300 \text{ K}$.

Un calcul des barrières (cf. figure 24) correspondant à la rotation du groupe méthyle, et à la rotation du Nme_2 (azote lié à deux méthyles) montre qu'à température ambiante une torsion du méthyle de 29° est permise, et qu'une torsion de 33° est autorisée pour Nme_2 . Pour la torsion de Nme_2 , un calcul de la fréquence de vibrations a été réalisé en utilisant une méthode décrite dans [15]. Une fréquence fondamentale de 74 cm^{-1} a été calculée. Ce qui signifie qu'à température ambiante les états de vibration ($v = 0, 1, 2$) sont peuplés.

A température ambiante, une rotation partielle du groupe Nme_2 est possible pour les deux molécules. Dans le cas de la molécule MDMABN qui est fortement asymétrique, le couplage entre cette rotation interne et la rotation globale de la molécule semble particulièrement important. On couple ici un mode de vibration (ou torsion interne) à la rotation globale d'une molécule asymétrique dans un champ électrique. Le caractère chaotique de cette rotation peut expliquer la force de ce couplage. Même si ce dernier point reste à éclaircir, l'effet sur la déflexion du jet est clair : un jet de molécules asymétriques excitées vibrationnellement n'est pas étalé mais dévié en accord avec la prédiction de la théorie de la réponse linéaire.

Pour MDMABN, la déflexion globale du profil expérimental mesuré correspond à une susceptibilité électrique de l'ordre de 276 \AA^3 . En utilisant l'équation (Eq.2-49), avec α de MDMABN $\sim 17 \text{ \AA}^3$, on obtient une valeur moyenne de dipôle de l'ordre de 5.55 D. Ce qui est proche de la valeur prédite par le calcul MP2 (cf. tableau 2).

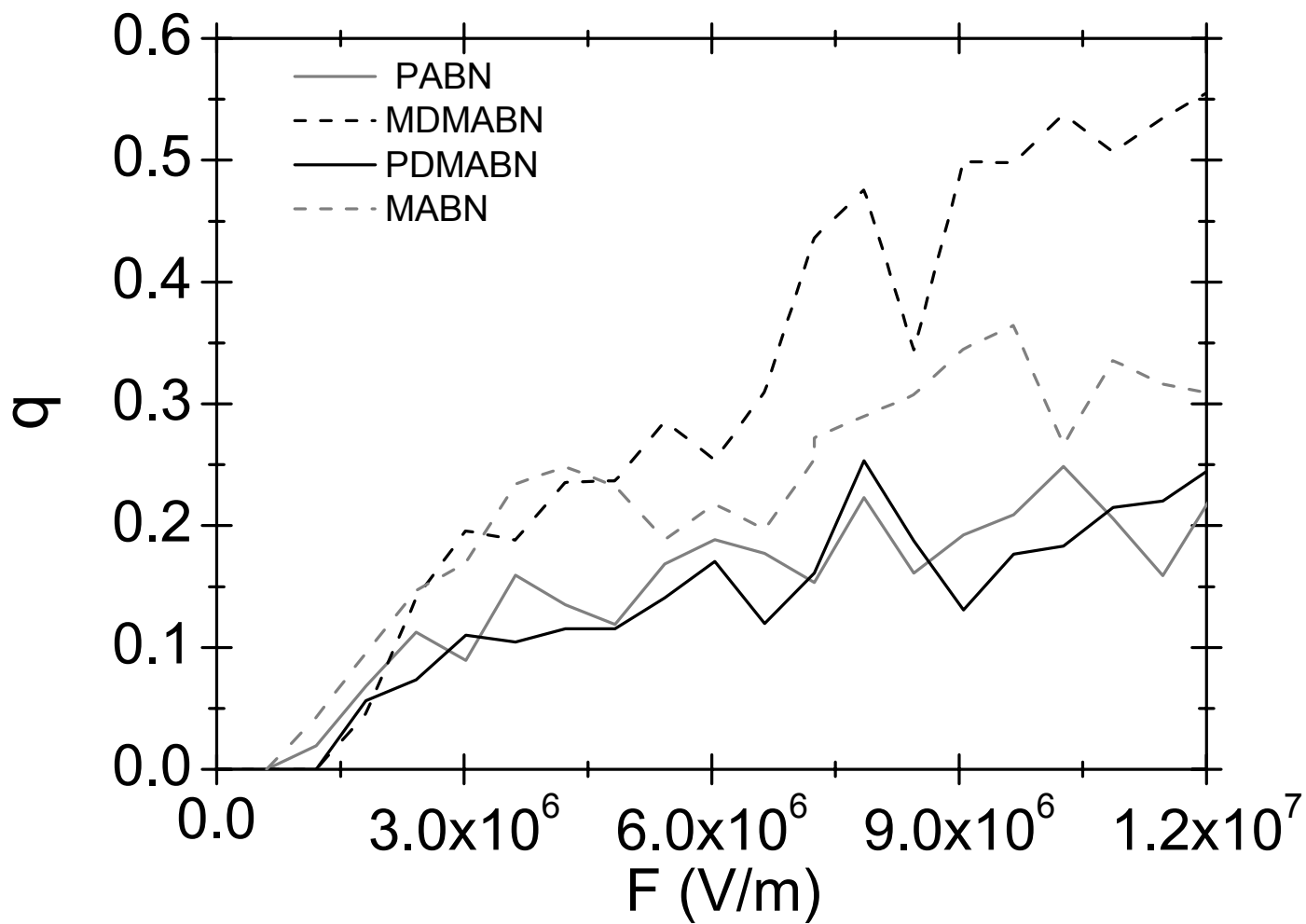


Figure 22 : Evolution du paramètre q de Brody en fonction du champ électrique pour PDMABN, PABN, MDMABN et MABN, avec $M=1$.

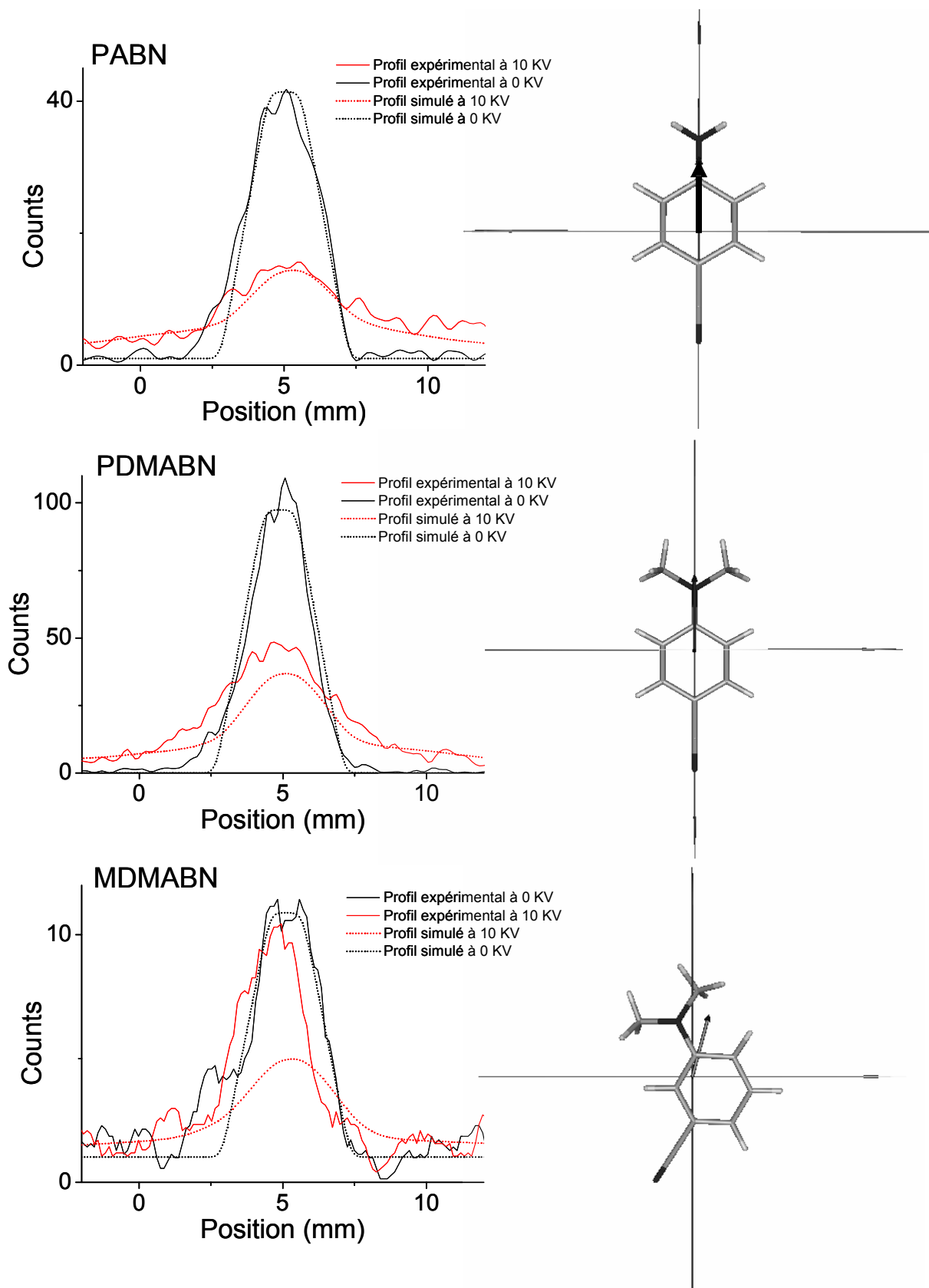


Figure 23 : Profils de déflexion expérimentaux et simulés à 0 kV et à 10kV respectivement pour les trois molécules PABN, PDMABN et MDMABN. A droite la structure d'équilibre de chaque molécule.

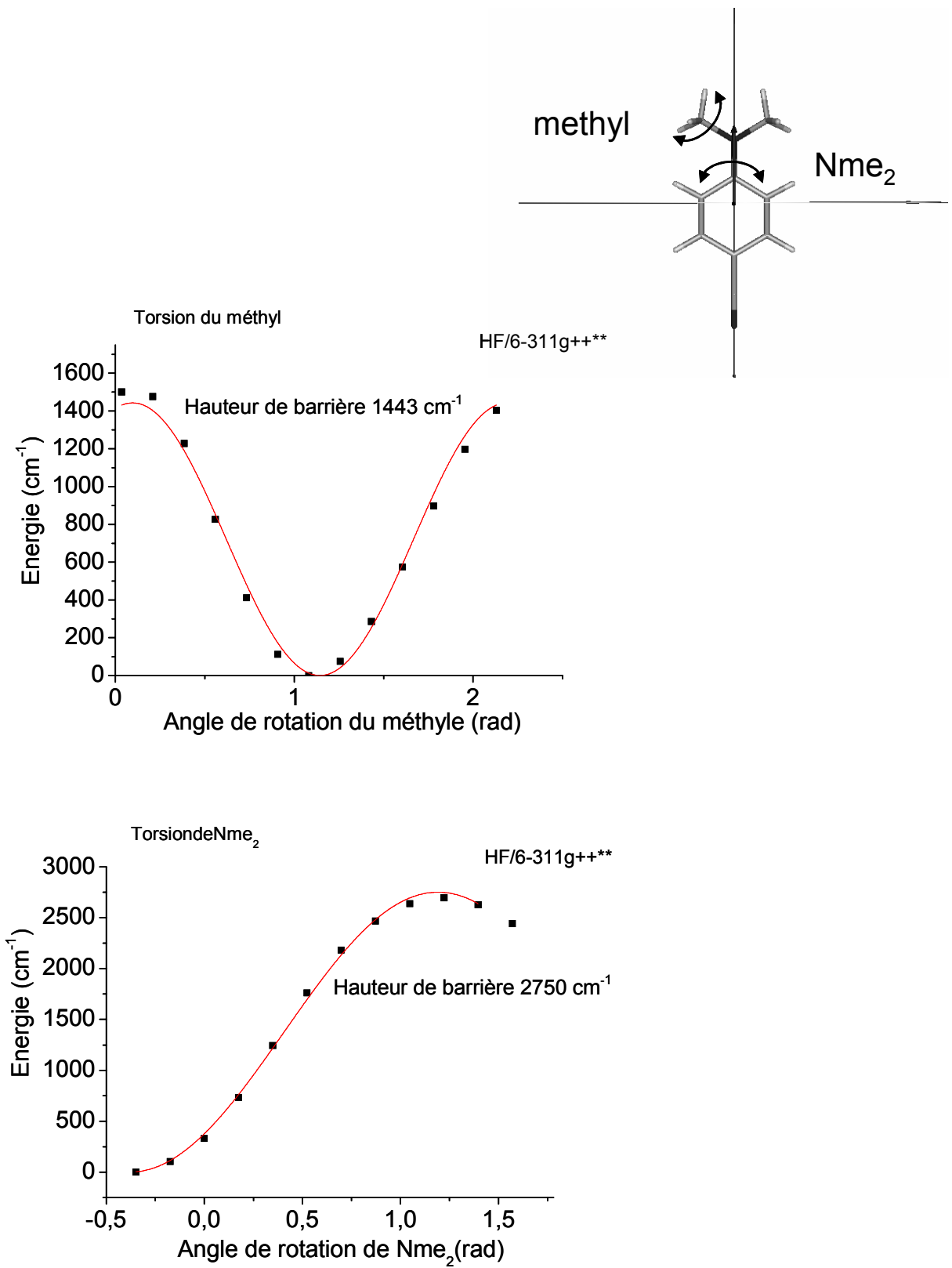


Figure 24 : Barrières calculées respectivement pour la rotation du Nme₂, et celle du groupement méthyle.

Conclusion

En conclusion, dans ce chapitre nous avons montré que la symétrie de la molécule a une forte influence sur l'effet du champ électrique. Cette influence est expliquée par le caractère chaotique du mouvement de rotation d'une molécule asymétrique dans un champ électrique. Pour une telle molécule, la moindre perturbation (collisions ou couplages rotation-vibration) induit une perte de mémoire de sa rotation initiale. Dans ce cas les équations pour une toupie rigide ne peuvent plus être valables. En revanche $\langle \mu_z(0)\mu_z(t) \rangle_{t > \text{quelques } \mu\text{s}} \rightarrow 0$ est vérifiée et la réponse du système au champ électrique est celle prédite par la théorie de la réponse linéaire (Eq.2-48).

Bibliographie

- [1] M. C. Gutzwiller, *Chaos in classical and quantum mechanics* (Springer, New York, 1990).
- [2] M. J. Frisch, et al., (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- [3] GABEDIT and <http://lasim.univlyon1.fr/allouche/gabedit>.
- [4] D. R. Borst, T. M. Korter, and D. W. Pratt, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 485 (2001).
- [5] I. Companon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **107**, 3036 (2003).
- [6] O. Rubio-Pons and Y. J. Luo, *J. Chem. Phys.* **121**, 157 (2004).
- [7] G. Berden, J. V. Rooy, W. L. Meerts, and K. A. Zachariasse, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 373 (1997).
- [8] T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey, and S. S. M. Wong, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 385 (1981).
- [9] T. P. Grozdanov and R. Z. McCarroll, *Phys. D* **38**, 45 (1996).
- [10] F. W. Farley and G. M. McClelland, *Science* **247**, 1572 (1990).
- [11] D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-frécon, and M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1962 (2000).
- [12] R. Antoine, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6737 (2002).
- [13] E. M. Gibson, A. C. Jones, and D. Phillips, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 270 (1988).
- [14] E. M. Gibson, A. C. Jones, A. G. Taylor, W. G. Bouwman, and D. Phillips, *J. Phys. Chem.* **92**, 5449 (1988).
- [15] C. C. Lin and J. D. Swalen, *Rev. Mod. Phys.* **31**, 841 (1959).

Conclusion

Durant ce travail, de nombreux progrès expérimentaux et théoriques dans le domaine de la déflexion électrique moléculaire ont été réalisés. Sur le plan expérimental, nous avons mis en place une nouvelle technique de détection sensible en position, couplée à un spectromètre de masse à haute résolution. Ceci nous a permis de découpler les mesures du profil du jet moléculaire de celle de la masse. Le dispositif est désormais parfaitement opérationnel. Il permet une meilleure mesure des profils du jet et surtout de travailler sur des systèmes pour lesquels une bonne résolution en masse est indispensable.

Dans le domaine de la spectrométrie de masse, on a pu caractériser l'effet des grilles et / ou des fils du spectromètre sur la distorsion des trajectoires des ions dans le tube de vol.

Sur le plan théorique, un chantier important était une compréhension fine de l'interaction d'une molécule polaire isolée avec le champ électrique. Nous avons pu démontrer que la symétrie de la molécule (composantes dipolaires et constantes rotationnelles) joue un rôle primordial dans le comportement chaotique des molécules en champ électrique, et sur les profils de déflexion expérimentaux observés. L'effet des couplages rotation-vibration dus à la présence de modes mous de torsion interne, a commencé à être abordé dans le cinquième chapitre. Le couplage avec l'asymétrie de la molécule favorise le passage des cas des rotateurs rigides (déflexion dépendant des sous-niveaux Zeeman) vers le cas du régime linéaire où une déflexion globale du jet est obtenue en fonction du champ électrique appliqué.

Dans cette perspective, on continue actuellement l'étude de molécules similaires, et on va essayer de réaliser des déflexions à basse et à haute température dans le but d'approfondir la compréhension de l'effet de la température sur le couplage rotation-vibration. En effet un changement de température modifie la population des états ro-vibrationnels. En particulier on pourra jouer sur la rotation libre des groupements méthyles. Ceci devrait influencer directement sur la réponse de la molécule en champ électrique.

En parallèle, nous avons commencé à faire des premières mesures de dipôle sur des molécules d'azobenzènes à l'état fondamental. L'objectif est de photoisomériser les molécules (passage de la conformation cis à trans) pour mesurer le dipôle à l'état excité. Cette mesure sera originale comme il n'existe pas actuellement une mesure de dipôle à l'état excité par déflexion électrique.

Enfin, expérimentalement, on a quasiment achevé la construction d'une nouvelle source d'agrégats et de biomolécules. Cette source permettra de produire des jets avec des échantillons de faible quantité (inférieur à 1 mg) et de travailler avec un nombre d'échantillons important. Cette source pourra travailler à des débits élevés et sera particulièrement adaptée à l'identification des protéines, par une analyse masse-dipôle.

Annexe A1: Analyse statistique de la distribution d'énergie des niveaux rotationnels

Une analyse statistique standard du spectre de rotation a été réalisée en utilisant la méthode développée dans la référence [1] . Comme vu dans le chapitre II, les niveaux d'énergie de rotation en présence ou non du champ électrique sont calculés dans un sous espace M donné, en diagonalisant la matrice $\langle J K M | H | J' K' M \rangle$. Pour une séquence des niveaux d'énergie calculés, $E_1^M, E_2^M, \dots, E_n^M$ on construit la densité cumulative :

$$N(E) = \sum_{i=1}^n \Theta(E - E_i^M) \quad (\text{A1-1})$$

Où $\Theta(E)$ est la fonction de Heavyside. Outre une évolution lente propre au système, cette densité montre des fortes fluctuations d'un niveau $\{M, i\}$ à un niveau $\{M, i+1\}$ (cf. figure 1). De manière à s'affranchir de l'évolution propre au système et de ne garder que les fluctuations entre niveaux, une procédure d'*unfolding* a été utilisée. Cette procédure consiste à ajuster la densité cumulative par un polynôme d'ordre n ($n = 9$ ou 10 dans notre cas). Un exemple de ce polynôme est montré en ligne grise dans l'insert de la figure 1. On peut alors définir avec ce polynôme, pour chaque E , une densité lissée $\tilde{N}(E)$. Le spectre d'énergie E_i^M est alors transformé en e_i^M tel que :

$$e_i^M = \tilde{N}(E_i^M) \quad (\text{A1-2})$$

Ensuite on définit une nouvelle densité cumulative telle que :

$$n(E) = \sum_{i=1}^n \Theta(E - e_i^M) \quad (\text{A1-3})$$

Cette nouvelle densité fluctue autour d'une ligne droite avec une pente égale à 1, et avec un espacement moyen. A présent les mesures statistiques peuvent être entreprises.

Une mesure habituelle est la distribution $P(S)$ des espacements entre les plus proches voisins (NNSD). $P(S)dS$ donne la probabilité de trouver une paire de niveaux $(i, i+1)$ avec $e_{i+1}^M - e_i^M$ contenu dans l'intervalle $[S, S+dS]$. Pour une série aléatoire de niveaux d'énergie (pas d'interaction entre niveaux), la distribution NNSD est de type Poisson

$$P(S) = \exp(-S) \quad (\text{A1-4})$$

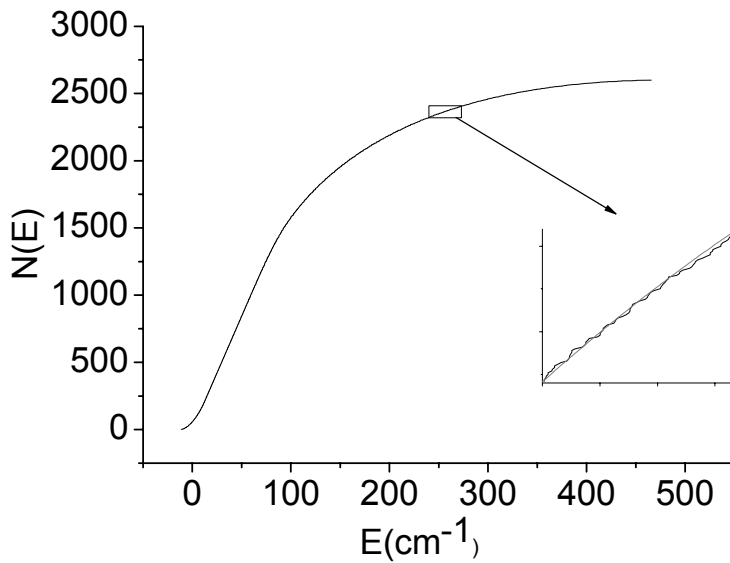


Figure 1 : Schéma montrant les fluctuations de la fonction de densité $N(E)$ en fonction de l'énergie.

Cette distribution se rencontre dans le cas des systèmes intégrables. Par contre une répulsion des niveaux conduit à une distribution de type Wigner :

$$P(S) = \frac{\pi}{2} S \exp\left(-\frac{\pi S^2}{4}\right) \quad (\text{A1-5})$$

Cette dernière distribution se rencontre dans le cas des systèmes chaotiques.

Pour les cas intermédiaires, une distribution a été introduite par Brody :

$$P(S) = \alpha S^q \exp(-\beta S^{1+q}) \quad (\text{A1-6})$$

Avec $\alpha = (1+q)\beta$, et $\beta = \Gamma[(2+q)/(1+q)]^{(1+q)}$, où Γ est la fonction gamma d'Euler. Le paramètre statistique de Brody q est utilisé pour mesurer l'intensité de l'interaction entre les niveaux. q est présenté comme une mesure du comportement chaotique d'un système quantique ($q = 0$ pour une distribution de Poisson, et $q = 1$ pour une distribution de Wigner). Ce paramètre est obtenu en ajustant la fonction donnée par l'équation (A1-6) sur la distribution obtenue à partir des niveaux d'énergie.

¹ T. A. Brody, J. Flores, J. B. French, P. A. Mello, A. Pandey, and S. S. M. Wong, Rev. Mod. Phys. **53**, 385 (1981).

Annexe A2 : Considérations de collisions dans les jets moléculaires

Le but de cette annexe est de donner des ordres de grandeurs sur les collisions à courtes et grandes distances de molécules entraînées par un gaz porteur inerte dans des jets moléculaires.

a) Collisions frontales

Considérons un jet moléculaire d'ABN, dans un milieu où la pression du vide résiduel est p et la température est T . La théorie cinétique des gaz permet de calculer (en première approximation) la fréquence N à laquelle se produisent les collisions moléculaires. Elle est donnée par [1] :

$$N = \frac{\sigma v_{ABN} p}{k_B T} \quad (\text{A2-1})$$

σ est la section efficace de collisions de la molécule d'ABN dans le néon (cf. figure 1), et v_{ABN} est la vitesse du jet moléculaire mesurée par le hacheur (~ 1400 m/s). En introduisant une fuite du néon dans le déflecteur (pression $\sim 10^{-6}$ mbar, $T = 300$ K), et en tenant compte du temps de traversée du jet dans le déflecteur ($t \approx \frac{l}{v_{ABN}}$, où l est la longueur du déflecteur et

qui vaut 15 cm), le nombre moyen de collisions pour une molécule d'ABN, sera donné par :

$$\langle n \rangle = N.t \quad (\text{A2-2})$$

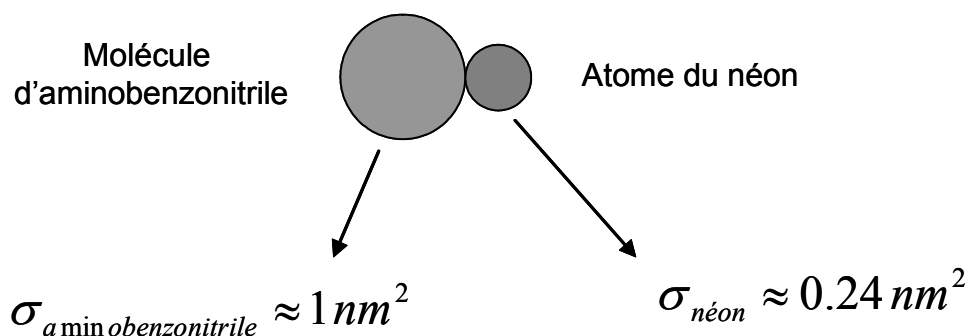


Figure 1 : Schéma symbolique d'un choc frontal entre une molécule d'ABN et un atome de néon.

Dans la figure 1 on présente un schéma symbolique d'une collision frontale entre une molécule d'aminobenzonitrile et un atome de néon. En utilisant $\sigma \sim \pi d^2$ on trouve la distance séparant les deux centres de masse et qui est appelée distance de collision, donnée par :

$$d_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma_{ABN}}{\pi}} + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\sigma_{néon}}{\pi}} \quad (\text{A2-3})$$

Cette dernière relation donne une valeur $d_0 \sim 0.42$ nm. Enfin, pour application numérique, on obtient en prenant en compte des valeurs ci-dessus, $\langle n \rangle$ de l'ordre de 0.02. Cette dernière application numérique montre que dans le déflecteur il n'y a pas de collisions frontales.

b) Collisions à grandes distances

En outre des chocs frontaux, une interaction de type dipôle –dipôle induit, peut avoir lieu dans nos domaines de travail. En effet une molécule polaire du jet, de dipôle μ peut induire un moment dipolaire μ^* dans un atome polarisable (tel que les atomes du néon, du gaz porteur ou du vide résiduel). Le dipôle induit interagit avec le dipôle permanent de la molécule. Le potentiel d'interaction s'écrit :

$$V = -\frac{2\mu\mu^*}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\mu^2\alpha}{r^6} \quad (\text{A2-4})$$

α est la polarisabilité de l'atome, et r est la distance molécule-atome. A grande distance, ce potentiel représente l'attraction molécule-atome. Et il peut modifier l'énergie rotationnelle de la molécule d'une manière que des passages entre différents niveaux soient possibles. Pour obtenir en première approximation l'ordre de grandeur de cette distance r , il suffit de comparer V à l'écart moyen entre niveaux, et qui est de l'ordre de 0.07 cm^{-1} pour PABN. Pour l'application numérique le dipôle de PABN est de l'ordre de $6.8 D$, la polarisabilité de l'atome du néon est de 0.39 \AA^3 . On trouve alors $r \sim 1.32$ nm. Cette valeur est à comparer avec d_0 la distance de collision frontale. Donc un facteur de 10 est obtenu comme rapport des sections efficaces obtenues dans les deux cas.

c) Glissement de vitesse dans les jets thermiques

La distribution de vitesse maxwellienne, d'un gaz de masse molaire M , et à température T peut être donnée par :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (\text{A2-5})$$

La figure 2 montre cette distribution dans le cas d'hélium et du néon, utilisés comme gaz porteurs. Avec l'hélium la distribution est plus large, donc les atomes du gaz sont plus dispersés en vitesse. Ceci accentue leurs collisions avec les molécules entraînées par le jet.

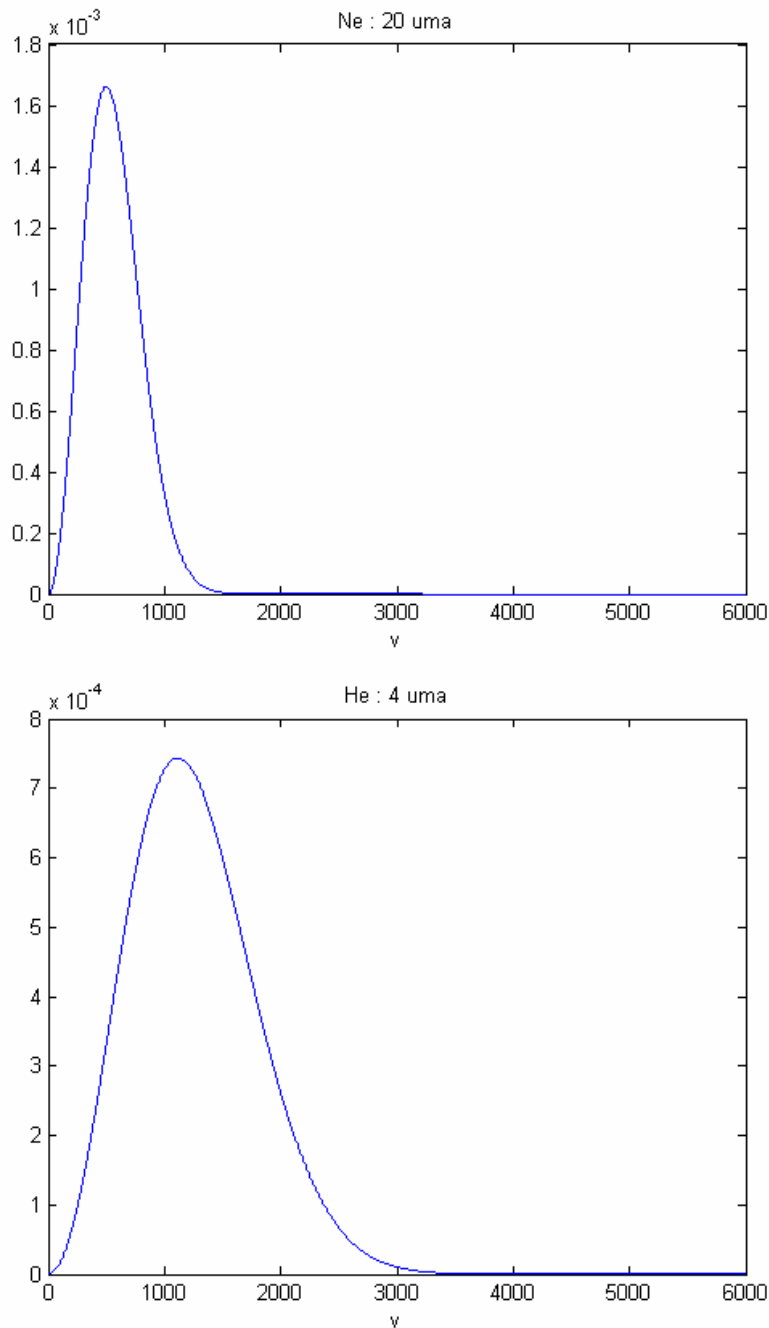
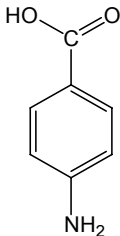
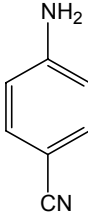
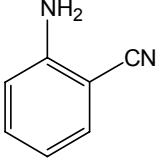
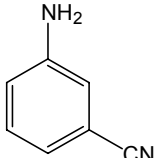
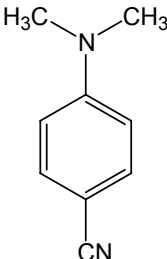
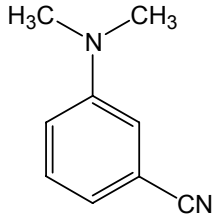


Figure 2 : Distributions de vitesses Maxwelliennes dans le cas d'un gaz du néon et d'un gaz d'hélium.

¹ P. W. Atkins, *Chimie Physique* (De Boeck Univerité, Oxford, 1997).

Glossaire

Structure	Formule brute	Nom
	$p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$	Acide <i>para</i> -aminobenzoïque PABA
	$p\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	<i>para</i> -aminobenzonitrile PABN
	$o\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	<i>ortho</i> -aminobenzonitrile OABN
	$m\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	<i>meta</i> -aminobenzonitrile MABN
	$p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	<i>para</i> - diméthylaminobenzonitrile PDMABN
	$m\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-CN}$	<i>meta</i> - diméthylaminobenzonitrile MDMABN

Diverses molécules étudiées durant ce travail de thèse.