

institut de physique nucléaire

LABORATOIRE ASSOCIÉ A L'IN2P3

FR 85 00 364



IPNU F.R. 8503

DETECTION D'IONS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES DANS LES
MESURES DE MASSES PAR TEMPS DE VOL.

MULTIPLICITE DE DESCRIPTION PAR LES FRAGMENTES DE
FISSION DU ^{252}Cf

S. DE LA NERVAL, LORTHOIS, Y. LE BEYEC, A. MARCEAU-LAURE

UNIVERSITÉ PARIS SUD

IPNO DRE. 83-03

**DETECTION D'IONS ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES DANS LES
MESURES DE MASSES PAR TEMPS DE VOL.**

**MULTIPLICITE DE DESORPTION PAR LES FRAGMENTS DE
FISSION DU ^{252}Cf**

S. DELLA NEGRA, I. LORTHIOIS, Y. LE BEYEC, R. MAC FARLANE

DETECTION D'IONS ATOMIQUES ET MOLECULAIRES DANS LES MESURES DE
MASSES PAR TEMPS DE VOL.

MULTIPLICITE DE DESORPTION PAR LES FRAGMENTS DE FISSION DU ²⁵²Cf.

S. DELLA-NEGRA, I. LORTHOIS, V. LE BEVEC, R. MACFARLANE*

INTRODUCTION

Les techniques de mesures de masses d'ions moléculaires connaissent actuellement un développement rapide. Le problème principal inhérent à toutes les techniques existantes ou se développant concerne la "source d'ions" ou plus simplement la méthode de volatilisation et d'ionisation de molécules plus ou moins lourdes et plus ou moins complexes. On appelle maintenant techniques d'ionisation douce celles qui permettent de ne pas fragmenter les molécules, tout en les faisant passer en phase vapeur.

On peut distinguer quatre modes principaux de désorption-ionisation (le terme desorption désignant le/les processus complexes de passage des molécules en phase gazeuse à partir d'un état solide ou liquide):

- bombardement par des ions de faibles énergies (KeV) qui est suivi de l'émission secondaire d'ions moléculaires à partir de dépôts moléculaires solides par exemple. Le sigle de cette technique est SIMS (secondary ion mass spectrometry)¹⁾.
- bombardement par des atomes neutres (quelques KeV également) F.A.B. (Fast Atom Bombardment)²⁾.
- bombardement par faisceau Laser avec toujours émission secondaire d'ions (Laser desorption)³⁾.

* Texas A&M University.

- enfin, bombardement par fragments de fission issus d'une source de ^{252}Cf (^{252}Cf plasma desorption ou P.D.M.S.)⁴⁾ ou des ions lourds accélérés.
DEPIL : Desorption par Ions Lourds^{6,7,8,9)}.

Nous avons développé à l'Institut cette dernière technique.⁵⁾ La détermination de la masse se fait grâce à des mesures de temps de vol avec un appareil qui avait été initialement conçu pour la détermination de masse de noyaux radioactifs¹⁰⁾. Afin de mieux comprendre les mécanismes de desorption, des expériences sont réalisées avec les faisceaux d'ions très lourds des accélérateurs ALICE et GSI (RFA-Darmstadt)⁹⁾. L'un des principaux intérêts de l'utilisation d'ions lourds d'accélérateur est la possibilité connaissant le type d'ions utilisés, de réaliser des mesures de corrélations associées à chaque ion heurtant une surface métallique sur un dépôt moléculaire (type d'ions désexcités, nombre d'ions, émission électronique associée, émission des rayonnements de fluorescence, ...). Les techniques de mesures sont réalisées couramment en physique nucléaire et nous les utilisons donc dans ce domaine. Parallèlement aux mesures sur "faisceau d'ions lourds", il est cependant très utile de déterminer les meilleures conditions de fonctionnement du système de temps de vol tant du point de vue de l'extraction des ions moléculaires que du point de vue de leur détection. Nous allons décrire ici le montage d'essai réalisé et divers résultats concernant la détection d'ions moléculaires de masses élevées.

I - MONTAGE EXPERIMENTAL

Le dispositif de temps de vol est schématisé sur la figure 1. Un fragment de fission émis vers la gauche déclenche dans un système de détecteur microcanaux un signal de départ et le fragment de fission complémentaire engendre la désorption-ionisation de molécules déposées sur une feuille de mylar aluminisé parfaitement tendue. Les ions moléculaires sont ensuite accélérés par une différence de potentiel électrostatique appliquée entre une grille très fine (20 μm) de 90 % de transmission et la feuille de mylar. Des essais ont montré que le rendement (extraction + détection) augmentait d'un facteur 5 lorsqu'on passait

d'une grille avec une maille de 2 x 2 mm à celle d'une grille dont la maille était de 0.3 x 0.3 mm.

Les ions accélérés parcourent ensuite une zone libre de champ de 80 cm (cette distance est modifiable) avant de heurter un autre dispositif de détection qui délivre un signal d'arrivée. Nous discuterons plus loin de ce système de détection qui dans la configuration la plus simple est constitué d'un jeu de deux galettes de microcanaux situé au bout du tube de temps de vol.

Le montage électronique est présenté sur la figure 2. Le C.T.D. multistop construit au laboratoire (11) permet pour un seul signal "départ" d'enregistrer les temps d'arrivées successives des ions moléculaires de masses différentes qui ont été désorbés simultanément. Le montage électronique dans l'ensemble et l'utilisation du mini ordinateur PDP 1134 offre la possibilité des mesures corrélées suivantes :

- mesure du spectre de masse total en coïncidence avec une ou deux masses données. Plusieurs ions étant souvent désorbés simultanément, il est intéressant de conditionner le spectre de masse "multistop" par la présence ou non d'un ion donné.

- mesure de l'amplitude des signaux délivrés par le détecteur à galettes de microcanaux en coïncidence avec un ou plusieurs ions donnés. En effet, ces signaux de sortie dépendent du nombre d'électrons initial ou de la probabilité de création d'électrons initiaux par l'impact de l'ion moléculaire sur la face du détecteur à galettes de micro canaux. Pour un facteur de gain fixé plusieurs paramètres sont influents sur l'amplitude de ces signaux et notamment la nature, la masse et l'énergie des ions heurtant le détecteur mais aussi le nombre d'ions identiques arrivant simultanément.

- mesure de la distribution du nombre d'ions différents en coïncidence ou non avec un ion donné (distributions de stons).

La distance d'accélération et la valeur du potentiel accélérateur peuvent être variées. Certains essais en faisant varier ces paramètres ont été réalisés.

II - RESULTATS

Nous avons utilisé des échantillons de molécules organiques Nigéricine qui correspondaient à des études antérieures sur l'identification par spectrométrie de masse de molécules antibiotiques (fig. 3). Dans tous les spectres les ions H^+ , Na^+ et K^+ sont importants et proviennent de contaminations inévitables de surfaces. Sur la figure 3 l'ion moléculaire $[M + Na] = 747$ est nettement visible.

Les conditions de gain étant fixées et le détecteur stop recevant directement les ions secondaires, la fig. 4.a) montre le spectre d'amplitude dépendant du nombre d'électrons créés par l'impact de l'ion moléculaire de masse 747 sur la face d'entrée du jeu de galettes microcanaux. L'énergie de ces ions était de 8 KV. La comparaison avec l'impact de la masse 23 (Na^+) pour la même énergie est donnée sur la figure 5.a). Dans ces deux mesures, les conditions de coïncidence étaient que ces ions correspondent à l seul ion désorbé à chaque fois. L'abscisse des courbes est donnée en millivolts. Les formes sont différentes pour la masse 23 et pour la masse 747, avec une distribution comportant davantage de grandes amplitudes pour la masse 23. L'étude de l'influence de la valeur du seuil inférieur du discriminateur à fraction constante sur le rendement de désorption confirme cette observation directe. De façon générale ces résultats sont en accord avec ceux de E. Niehuis¹³⁾ qui montrent que le rendement d'émission électronique d'une surface diminue quand la masse des ions augmente. De plus, la figure 5.b) montre l'impact Na^+ , avec cette fois multiplicité de désorption qui signifie que l'analyse des impulsions délivrées par le détecteur est toujours faite pour la masse 23 seulement, mais à condition qu'il y ait eu plusieurs autres ions désorbés simultanément. Dans ce cas, on constate que le spectre d'amplitude a une forme différente et s'étend vers des valeurs plus élevées. Pour la désorption simultanée de plusieurs ions différents, il est probable qu'il existe aussi davantage d'ions Na^+ (donc indiscernables par les mesures de temps de vol) qui heurtent en même temps le détecteur contribuant à former une impulsion de sortie plus grande. Pour des molécules de masses élevées le rendement d'émission d'électrons dépend de l'énergie cinétique de la molécule et par consé-

quent de la vitesse de chacun des atomes constitutants, qui eux mêmes jouent un rôle dans la création d'électrons¹⁵⁾. Pour une surface de BeO par exemple, une vitesse seuil d'émission de $4.7 \cdot 10^6$ cm/sec a été déterminée par Dietz et Sheffield¹⁶⁾, ce qui correspondrait à une énergie de 20 keV pour une molécule organique de masse 2000. La détection de masse supérieure à 5000 avec une énergie de 10 keV a cependant été observée par C. Mc Neal et R. Macfarlane¹⁷⁾ et B. Sundqvist et al.¹⁸⁾ dans des conditions où le nombre moyen d'électrons émis par impact sur le détecteur est très certainement inférieur à 1. Dans nos expériences la différence de hauteurs d'impulsions générées par des ions de 5 keV et 8 keV est illustrée sur la figure 4.

La détection de masse élevée est donc très dépendante de la hauteur d'impulsion délivrée par les détecteurs microcanaux et par conséquent de la valeur du seuil inférieur analogique du discriminateur à fraction constante qui prélève l'information temps. Nous avons à titre d'exemple tracé les courbes de rendement arbitraire de détection en fonction de la valeur du seuil du discriminateur (type Pouthas construit au laboratoire¹⁹⁾) pour les ions de masse 23 et 747. La figure 6 illustre l'influence de la valeur de ce seuil qui affecte beaucoup plus la détection de la masse 747 que la masse 23. Une valeur de seuil de 50 mV conduit par exemple à n'observer environ que 40 % des événements de masse 747 alors que la détection de la masse 23 n'est pratiquement pas affectée. Rappelons que l'impulsion de sortie des galeries microcanaux (voir figure 2) est d'abord amplifiée par un ampli rapide (gain 4) avant d'entrer dans le discriminateur.

En l'absence d'ampli rapide avant le discriminateur, il est impératif d'avoir un seuil inférieur de discriminateur très faible pour ne pas diminuer le rendement global.

- Montage expérimental permettant d'augmenter l'amplitude des impulsions. Puisque le gain des détecteurs microcanaux diminue avec la valeur de la masse à détecter¹³⁾, il est donc important d'obtenir un signal primaire (ou nombre d'électrons primaires) plus important. Pour cela, nous avons adopté la configuration 2 sur la figure 1. Les ions

moléculaires de quelques keV au lieu de heurter le détecteur microcanaux générant des électrons sur une surface émissive portée à -1 KV. Une grille portée à un potentiel nul à 5 mm de cette surface permet d'accélérer ces électrons qui sont ensuite défléchis par un champ magnétique sur les galettes microcanaux. Dans ce montage provisoire, la déflexion à 90° seulement entraîne une légère dispersion de temps puisque toutes les trajectoires d'électrons ne sont pas identiques, mais un montage définitif isochrone avec une déflexion à 180° par un champ magnétique est en préparation.

La figure 7 montre la comparaison des spectres d'amplitude pour l'ion 747 de 5 keV détecté directement (courbe 1) et par réflexion d'électrons d'une surface de CSI (courbe 2). On comprend que dans ces conditions le rendement de détection global pour un ion moléculaire de masse élevée est beaucoup moins sensible aux valeurs de seuil de discriminateur. Les figures 8.a.b) illustrent les comparaisons à 5 KV et 3 KV des rendements de détection pour l'ion 747 en fonction des valeurs de seuil du discriminateur.

Plusieurs matériaux tel que MgO, Al, Ni, Cu-Be, ont été essayés, les meilleurs résultats ayant été obtenus avec les dépôts de CsI et de MgO. Ceux obtenus avec une plaque mince d'Al étant très voisins nous avons par commodité conservé ce matériau. Le dépôt de MgO contribuait à un bruit de fond trop élevé et nous avons remarqué une "remanence" d'émission d'électrons très importante avec ce matériau. Le bombardement de cette surface par des ions de 10 keV avec une intensité de 1000 ions/sec. en quelques minutes conduit à une émission d'électrons importante qui continue pendant plus de 10 minutes après l'arrêt de l'irradiation.

Pendant le bombardement de cette surface, il y a donc aussi émission d'électrons non corrélée avec l'impact des ions qui contribuent par conséquent à augmenter le bruit de fond.

III - MULTIPLICITE DE DESORPTION

Avec le convertisseur temps digital utilisé pour les mesures de temps, il est possible de mesurer la multiplicité de désorption globale ou en coïncidence avec une ou plusieurs fenêtres de temps de vol (et donc une ou plusieurs masses).

La figure 9 montre plusieurs exemples de ces distributions qui s'étendent toutes jusqu'à 31 stops, ce qui signifie que la traversée d'un seul produit de fission a conduit à la détection de 31 ions de durée de temps de vol différents. La figure 9.a montre la distribution en coïncidence avec l'ion moléculaire 747. La valeur moyenne du nombre d'ions différents détectés pour chaque événement initial est environ de 10. Les distributions en coïncidence avec H^+ et Na^+ ont une valeur moyenne identique, ainsi d'ailleurs que celle en coïncidence avec une fenêtre de temps de vol sélectionnée sur une zone du spectre total ou n'apparaissait pas de pic (zone de "Bruit de fond") (fig. 9.c). Puisqu'il s'agit de signaux stop d'origines diverses, certains doivent être en coïncidence soit avec les ions moléculaires, soit avec H^+ , Na^+ , K^+ d'autres doivent correspondre à des coïncidences fortuites dont la probabilité n'est pas nulle dans la fenêtre de coïncidence de 16 μs minimum. Ceci contribue à l'existence des 1, 2, 3 "stops" dans cette distribution de bruit de fond et explique la remontée des 1 et 2 "stops" de cette distribution.

Enfin, un exemple de distribution totale incluant tous les stops c'est-à-dire les fragments de fission n'entraînant aucune désorption (30 % des cas dans le présent montage et l'échantillon analysé) est présenté sur la figure 9.d. Il y a donc un certain nombre de 0 stop suivi d'une décroissance quasi exponentielle d'événements à 1, 2, 3, 4 stops qui sont confondus avec les vrais événements corrélés. De ce fait, il y a pour la distribution une forme apparente différente qui est décalée vers les nombres de stops plus petits.

En estimant à 60 % le rendement de détection des détecteurs microcanaux pour des ions moléculaires de masse inférieure à 1000 avec des énergies de 10 keV, et à 80 % le produit facteur de

transmission-facteur d'efficacité géométrique, une valeur proche de 50 % est obtenue pour l'efficacité globale.

Une distribution poissonnienne $P = \frac{\mu^n e^{-\mu}}{n!}$ avec une valeur moyenne $\mu = 8$ et un nombre total de stops n variant de 1 à 31 a été calculée et est indiquée sur les figures 9.a-9.b. Au-delà de $n = 13$, les valeurs calculées sont inférieures aux valeurs expérimentales. La réponse à la question très importante d'accéder au nombre d'ions émis par fragments de fission ne peut pas être déduite directement mais compte tenu de l'estimation de 50 % donnée ci-dessus, on peut envisager la possibilité d'événements pour lesquels de 50 à 100 ions sont éjectés par fragment de fission du dépôt moléculaire.

En réalité, la courbe expérimentale ne représente pas l'image exacte de la multiplicité car certains ions de même masse (donc indiscernables) peuvent déjà avoir une multiplicité propre.

Par exemple, si plusieurs ions sodium sont désorbés simultanément par chaque fragment de fission, leur probabilité de détection va être accrue par rapport à d'autres ions plus difficiles à désorber et à ioniser.

L'interprétation définitive de ces courbes expérimentales de multiplicité est donc complexe et des expériences particulières sont en cours à ce sujet. Elles montrent cependant nettement que la probabilité de détection d'environ 20 ions est voisine de celle de ne détecter qu'un seul ion et que le système original actuel utilisé pour la détection électronique multistop est absolument indispensable pour ces expériences de temps de vol.

Nous avons donc cherché à savoir si les événements de bruit de fond étaient liés à la desorption d'ions particuliers. Pour cela, nous avons mesuré des spectres de temps de vol pour l'échantillon Nigéricine en "imposant" l'existence dans ces spectres, d'événements dans une fenêtre de temps de vol située après le pic de l'ion moléculaire 747. La figure 10 montre ce spectre de masse, en coïncidence avec cette fenêtre sur le bruit de fond, qui est rigoureusement identique au spectre total de la fig. 3. Il n'y a donc pas dans cet exemple

de corrélation entre les ions constituant le bruit de fond et certains ions particuliers puisque le spectre obtenu est une image du spectre total.

IV - CONCLUSION

De façon générale dans le domaine de spectrométrie d'ions moléculaires de masse élevée il se pose le problème de la détection de ces ions et il est actuellement nécessaire d'accroître la sensibilité de détection. Dans les mesures par temps de vol telles que nous les réalisons, le dispositif de réflexion des électrons améliore la sensibilité au moins dans la zone de masse (500-1500) à laquelle nous nous sommes intéressés dans un premier temps. Cette expérience est à poursuivre pour des ions de masses dépassant 2000.

Deux autres problèmes importants demeurent : l'un est le mode de préparation et la nature des dépôts moléculaires, surtout quand on dispose seulement de quelques microgrammes de produit, l'autre concerne la nature du bruit de fond dans les spectres de temps de vol. En ce qui concerne le bruit de fond, s'agit-il dans notre cas d'une fragmentation en vol dans l'espace d'accélération $M^+ \rightarrow m^+ + m_0$? Dans ce cas, les fragments peuvent ne pas atteindre la vitesse totale et leurs temps de vol aléatoire contribueraient à l'existence du fond. S'agit-il d'émission "retardée" (plusieurs microsecondes) à partir de la surface du dépôt ?

Une compréhension de ces problèmes est actuellement primordiale pour donner à la spectrométrie de masse par temps de vol la possibilité d'être la seule technique capable d'apporter des informations sur des masses de molécules dépassant 10 000.

LEGENDE DES FIGURES

- Fig. 1 : Schéma de principe du dispositif expérimental avec le système de galettes microcanaux montées
A) en direct B) en réflexion
- Fig. 2 : Montage électronique pour les mesures corrélées
- Fig. 3 : Spectre de masse par temps de vol pour la molécule Nigéricine avec $M + Na = 747$.
- Fig. 4 : Distribution des hauteurs d'impulsions délivrées par les détecteurs microcanaux.
a) sous l'impact de l'ion moléculaire 747 avec 8 keV
b) sous l'impact " " 747 avec 5 keV
- Fig. 5 : Distribution des hauteurs d'impulsions délivrées par les détecteurs microcanaux pour des ions Na^+ de 8 keV.
a) l'ion Na (ou les ions Na) est/sont seul(s) dans le spectre
b) l'ion Na (ou les ions Na) est/sont désorbés simultanément avec d'autres masses.
- Fig. 6 : Rendement de détection globale de l'ion moléculaire 747 et de l'ion atomique 23 en fonction de la valeur du seuil en mV du discriminateur à fraction constante.
- Fig. 7 : Distribution des hauteurs d'impulsions pour les ions moléculaires de masse 747.
a) lorsque l'ion heurte directement la face d'entrée de la 1ère galette microcanaux.
b) lorsque l'ion heurte une surface émettrice d'électrons. Les électrons sont défléchis ensuite vers le même montage de galettes microcanaux fonctionnant dans les mêmes conditions que a (voir fig. 2).

Fig. 8 : Rendement de détection des ions moléculaires de masse 747 en fonction du seuil du discriminateur à fraction constante

- a) d'énergie 5 keV en détection directe et par collection d'électrons (réflexion).
- b) d'énergie 3 keV en détection directe et par collection d'électrons (réflexion).

Fig. 9 : Distributions du nombre d'ions différents détectés par fragment de fission (de 1 à 31 stops).

- a) distribution avec présence conditionnée de l'ion moléculaire 747.
- b) distribution avec présence conditionnée de l'ion atomique Na^+ .
- c) distribution avec présence conditionnée d'événements dans une fenêtre de "bruit de fond".
- d) distribution totale.

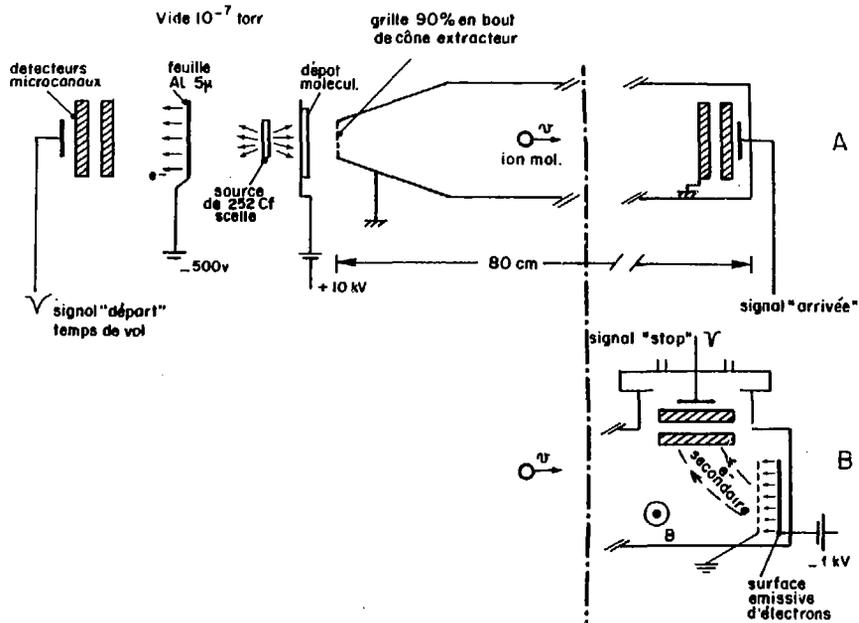
Les traits en pointillés correspondent à une distribution de Poisson calculée avec un nombre moyen $\mu = 8$.

Fig. 10 : Spectre de temps de vol mesuré quand il y a présence d'événements dans une fenêtre de coïncidence réglée sur une zone de bruit de fond après l'ion moléculaire 747.

REFERENCES

- 1 - A. Benninghoven et al., Anal. chem. 50 (1978) 1180.
- 2 - M. Barber et al., J. chem. Soc. (1981) 325.
- 3 - M.A. Posthumus et al., Anal. chem. 50 (1978) 985.
- 4 - R.D. Macfarlane et D.F. Torgerson, Science 91 (1976) 920.
- 5 - Y. Le Beyec et al. Rev. Phys. Appl. 15, (1980) 1631.
- 6 - P. Hakansson and B. Sundqvist, Rad. effects 61 (1982) 179.
- 7 - A. Albers et al., Nucl. Instr. and Meth. (1982)
- 8 - L.E. Seiberling et al., Rad. effects, 52 (1980) p. 201.
- 9 - S. Della Negra et al., article en préparation.
I. Lorthiois, thèse 3ème cycle en préparation.
- 10 - S. Della Negra et al., Zeitschrift für Physik 307, 305 (1982)
- 11 - E. Festa et R. Sellem, Nucl. Instr. and Meth. 188 (1981) 99.
- 12 - L. David et al., Communication to the 9th Int. Mass Spectrometry conference Vienne 1982.
- 13 - E. Niehuis, Thesis Munster 1981.
- 14 - H.H. Tuithof and J.H. Boerboom, Int. Jour. of mass spectrometry and Ion Physics 15 (1974) 105.
- 15 - R.J. Beuhler et L. Friedmann, Int. Journal of Mass Spectrometry and ion Physics 23 (1977) 81.
- 16 - L.A. Dietz and J.C. Scheffield, J. Appl. Phys. 46 (1975) 4361.
- 17 - G. Mc Neal, Thesis College station, Texas A.M. University.
- 18 - B. Sundqvist et al. preprint submitted for publication in Biochemical and Biophysical research communications.
- 19 - J. Pouthas and M. Engrand, Nucl. Instr. and Meth., 161, 1979, 361.

Fig. 1



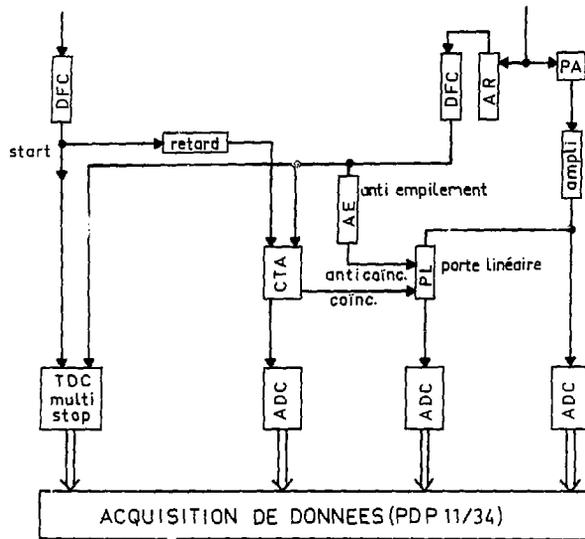
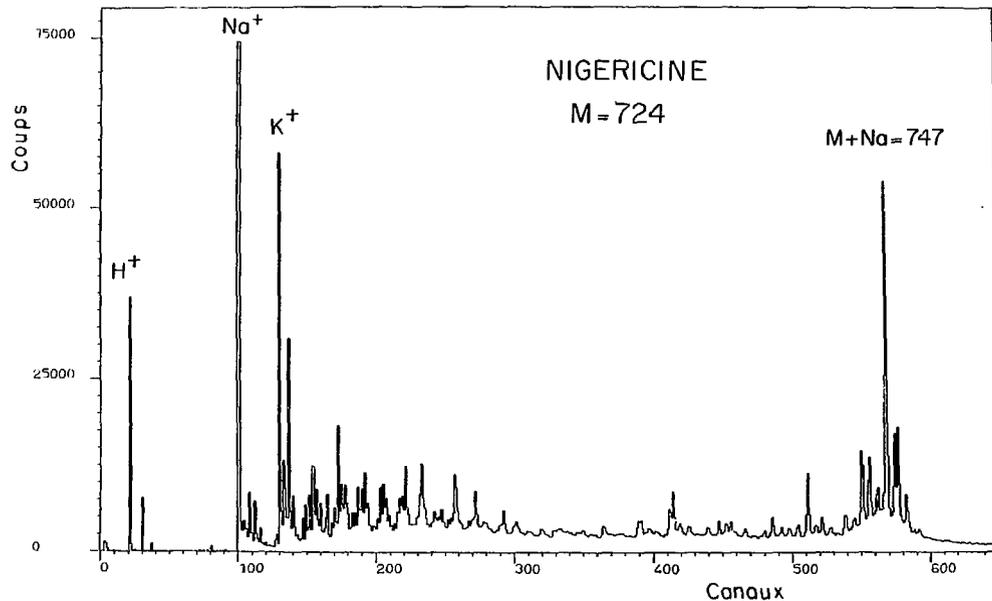


Fig. 2

Fig. 3



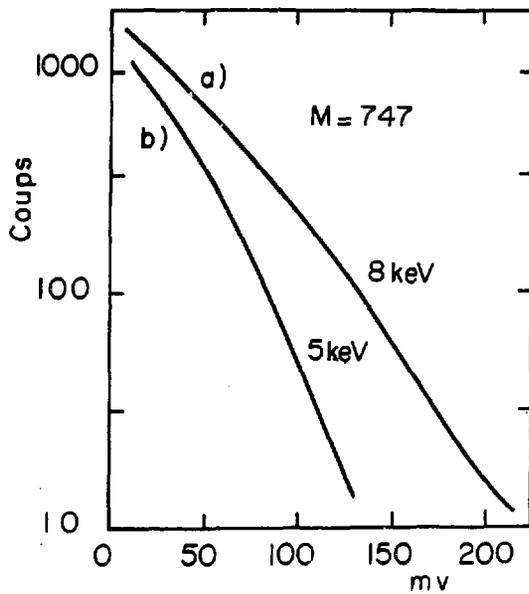


Fig. 4

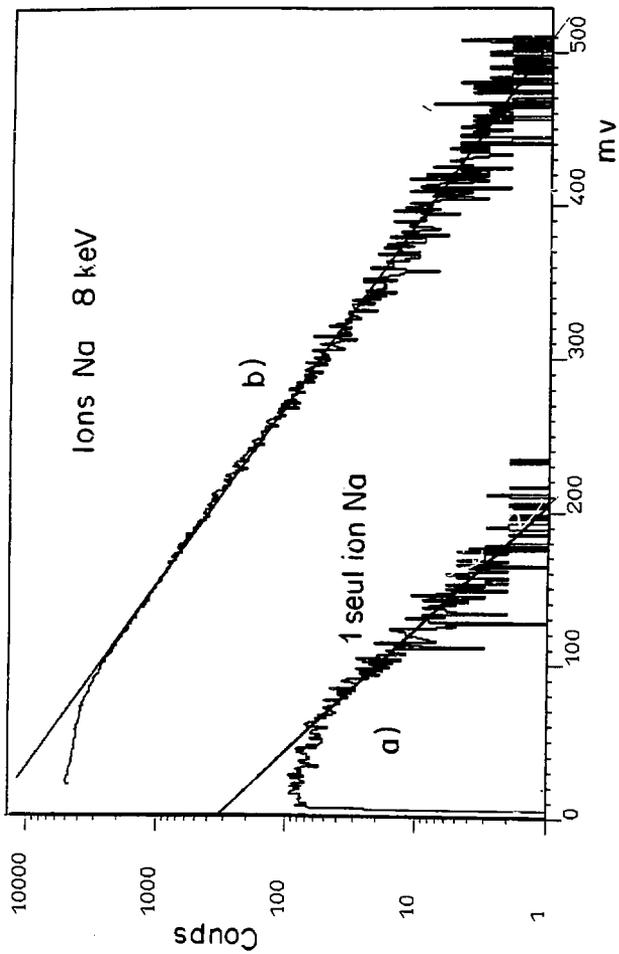


Fig. 5

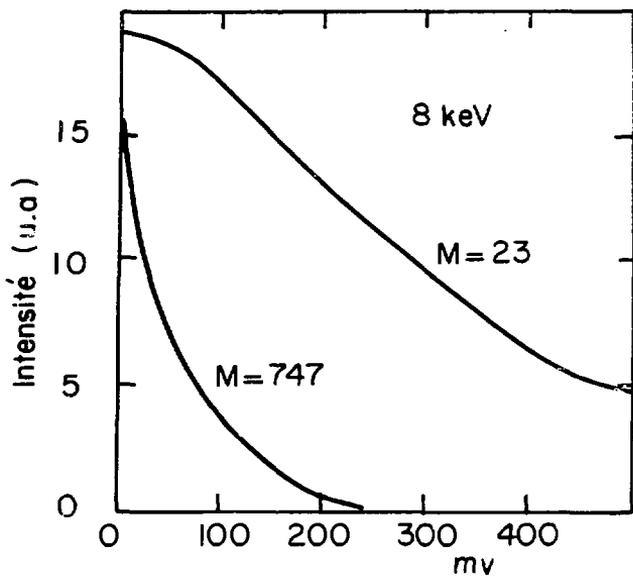


Fig. 6

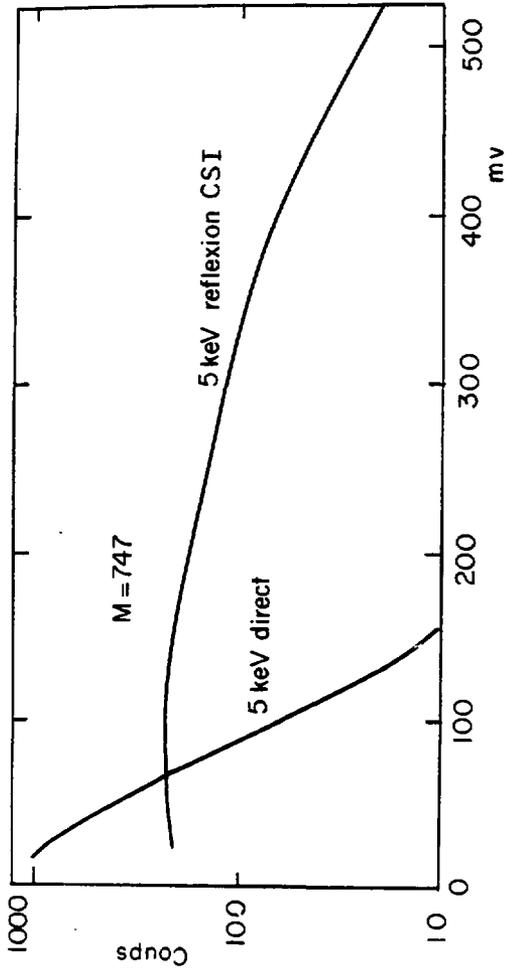
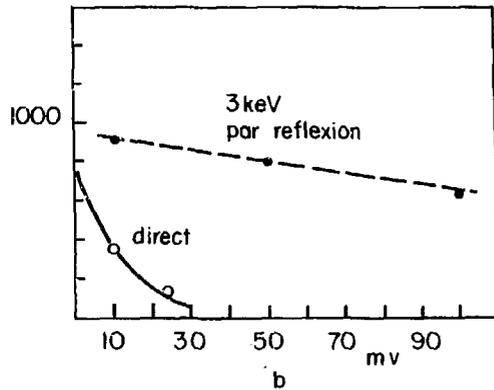
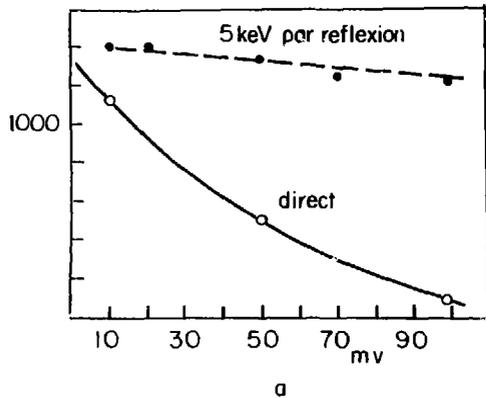


Fig. 7

Fig. 8



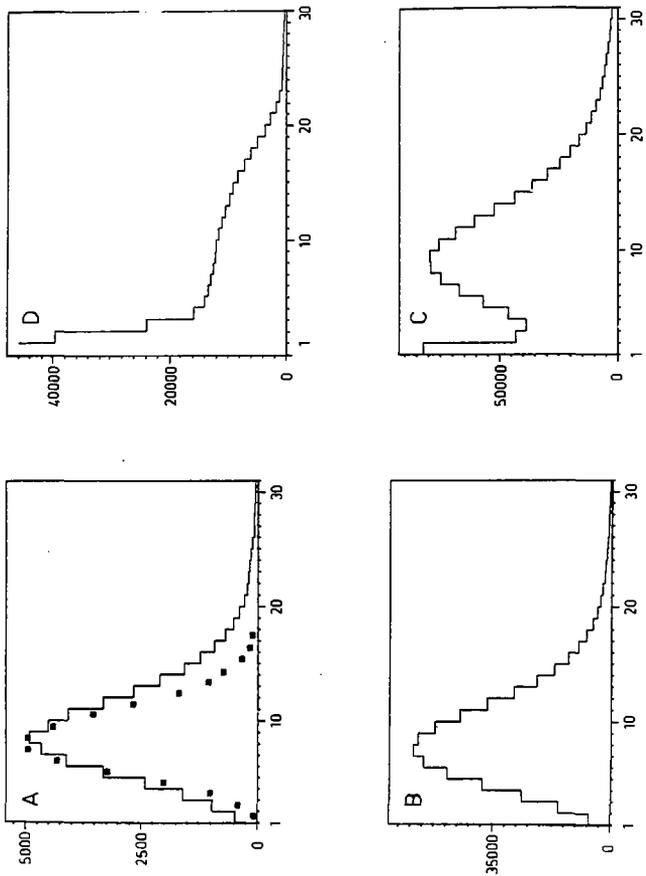


Fig. 9

