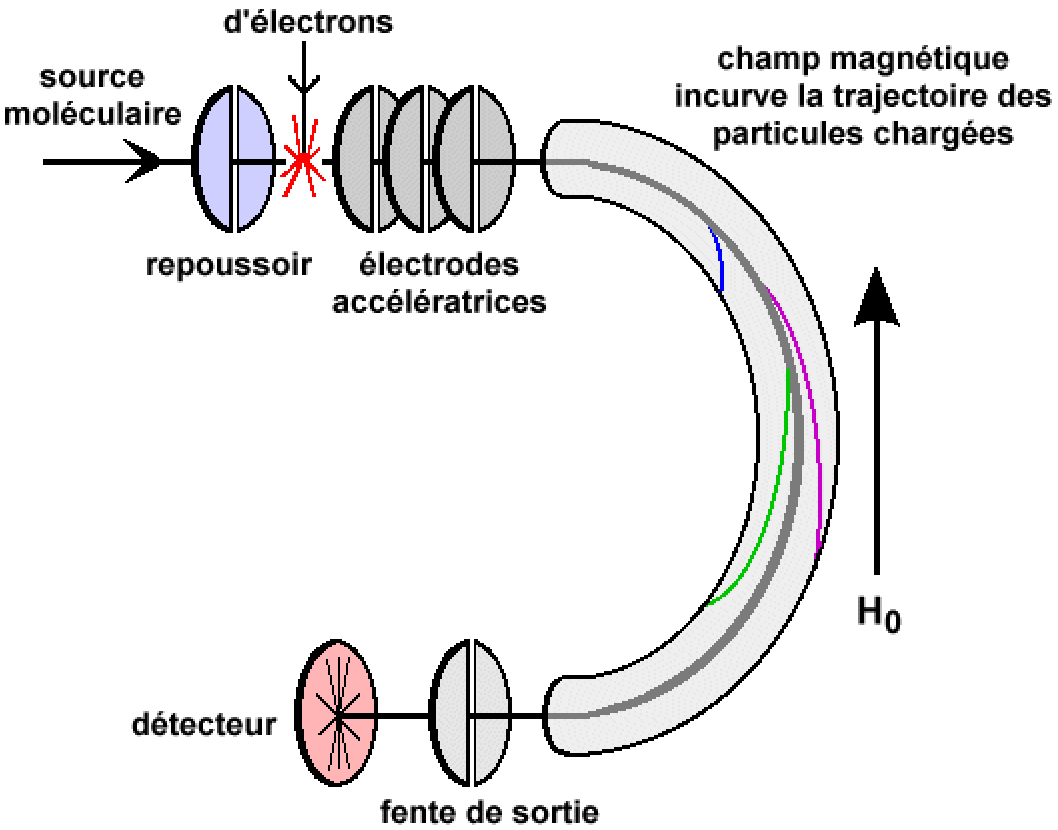
Spectromètre de masse

La technique de spectroscopie de masse est une technique permettant d'analyser la composition de molécules. Des molécules d'une même substance M sont ainsi envoyées en phase gazeuse dans une chambre où elles sont brisées en fragments et ionisées par bombardement électronique. Puis le faisceau d'ions est focalisé et accéléré entre des plaques accélératrices. Il entre alors dans une zone où règne un champ magnétique qui incurve sa trajectoire. L'énergie des électrons ayant bombardé le faisceau est telle que les fragments portent la charge élémentaire e mais des masses m différentes. Seuls les fragments ayant un rapport m/e adéquat peuvent atteindre un détecteur. L'intensité du faisceau détecté est alors mesurée.



Soit par exemple une molécule M de benzophénone que l'on cherche à identifier. On fait réagir par bombardement électronique cette molécule en phase gazeuse avec du méthane, générant un certain nombre d'ions de charge e formés sur cette molécule, ainsi que d'autres, selon le mécanisme suivant :

$$CH_4 + e^- \longrightarrow CH_4^{+\bullet} + 2e^-$$

$$CH_4^{+\bullet} + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3^\bullet$$

$$CH_5^+ + M \longrightarrow \underset{\text{ion moléculaire à M+1}}{MH^+} + CH_4$$

$$CH_5^+ + M \longrightarrow \underset{\text{ion moléculaire à M+16}}{MCH_4^{+\bullet}} + H^\bullet$$

En faisant varier la tension accélératrice, on peut faire apparaître des pics d'intensité correspondant aux différents rapports m/e des ions passés dans le détecteur dont ceux de la molécule à identifier. On en déduit la reconnaissance de cette dernière.

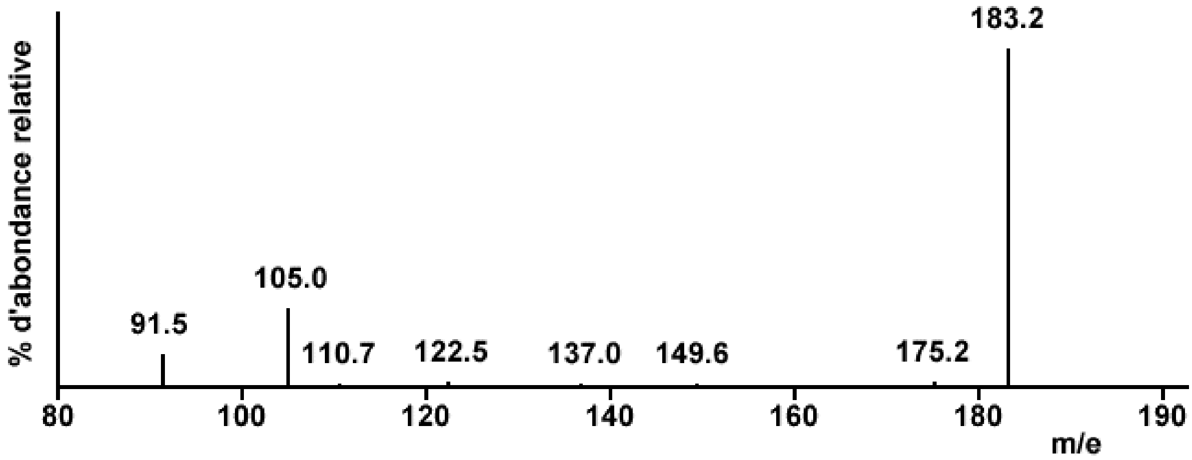


Figure 2. Spectre de masse de la benzophénone obtenu par ionisation chimique. L'ion moléculaire apparaissant à 183,2 m/e correspond à MH^+, puisque la masse molaire de cette substance est 182,2 g/mol.

<u>Etude théorique du principe de la spectroscopie</u> :

Nous allons nous intéresser à la molécule de benzophénone notée M, et à la trajectoire d'un ion MH^+ formé dans la chambre d'ionisation et entrant dans le système de séparation, formé d'une section d'accélération et d'une section de déviation circulaire.

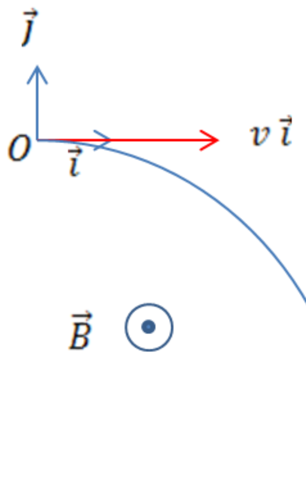
1) <u>Accélération de l'ion MH^+ dans le secteur d'accélération</u>

Nous supposerons pour simplifier, qu'un ion MH^+ se présente à l'entrée d'un condensateur plan entre les plaques duquel est appliquée une tension U.

a) Quelle est la charge e (valeur, unité) de l'ion MH^+ ?
b) En appliquant le théorème de l'énergie cinétique, exprimer le rapport m/e en fonction de la vitesse v de l'ion à la sortie du condensateur et de U.

2) <u>Trajectoire de l'ion MH^+ dans le secteur d'accélération</u>

Nous supposerons que l'ion MH^+ entre dans le secteur d'accélération avec un vecteur vitesse $\vec{v} = v\,\vec{\imath}$ où règne un champ magnétique $\vec{B}$ constant orthogonal à ce dernier.



a) En adoptant un repère orthonormé direct $(O, \vec{\imath}, \vec{\jmath}, \vec{k})$ tel que défini sur la figure, exprimer les composantes $\vec{B}$ dans la base $(\vec{\imath}, \vec{\jmath}, \vec{k})$. On notera B la norme de $\vec{B}$.
b) En notant (x, y, z) les coordonnées du centre de gravité G de l'ion à un instant t dans le secteur de déviation, l'origine des temps étant prise au moment de l'entrée dans l'ion dans le secteur, établir à l'aide de la seconde loi de Newton, les équations différentielles du mouvement.
c) En déduire que le mouvement s'effectue dans le plan $(O, \vec{\imath}, \vec{\jmath})$
d) Résoudre les équations différentielles et montrer que le mouvement est circulaire uniforme en précisant les coordonnées du centre Ω de ce cercle et prouver que son rayon est :

$$r = \frac{m\,v}{e\,B}$$

e) En déduire le rapport m/e en fonction de r, B et v

f) En comparant à la précédente formule, déduire une expression de v en fonction de $U,\ r, B$.

g) En déduire le rapport m/e en fonction de U, r, B

Corrigé :

1)

a) $e = 1{,}6 \times 10^{-19}\, C$

b) Le théorème de l'énergie cinétique donne :

$$\frac{1}{2}\, m\, v^2 = e\, U$$

Soit :

$$\frac{m}{e} = \frac{2\, U}{v^2}$$

2)

a) $\vec{B} = B\, \vec{k}$

$$\vec{B}\begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix}$$

b) L'ion est soumis à la force de Lorenz :

$$\vec{F} = e\, \vec{v} \wedge \vec{B}$$

$$\begin{pmatrix} e\, v_x \\ e\, v_y \\ e\, v_z \end{pmatrix} \wedge \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e\, B\, v_y \\ -e\, B\, v_x \\ 0 \end{pmatrix}$$

sa quantité d'accélération est :

$$m\, \vec{a} \begin{pmatrix} m\, \dot{v}_x \\ m\, \dot{v}_y \\ m\, \dot{v}_z \end{pmatrix}$$

La loi de Newton donne, en négligeant le poids de l'ion :

$$\begin{cases} m\, \dot{v}_x = e\, B\, v_y \\ m\, \dot{v}_y = -e\, B\, v_x \\ m\, \dot{v}_z = 0 \end{cases}$$

c) La dernière équation donne :

$$v_z = constante = v_z(0) = 0$$

Donc :

$$z = constante = z(0) = 0$$

Le mouvement s'effectue donc dans le plan (O, x, y)

d) De la deuxième équation, on tire :

$$v_x = -\frac{m}{e\,B}\,\dot{v}_y$$

Ce qui, reporté dans la première, conduit à :

$$\ddot{v}_y = -\left(\frac{e\,B}{m}\right)^2 v_y$$

En posant :

$$\omega_0 = \frac{e\,B}{m}$$

On en déduit :

$$v_y = A\,cos(\omega_0 t) + B\,sin(\omega_0 t)$$

Or $v_y(0) = 0$ donc : $A = 0$ et :

$$v_y = B\,sin(\omega_0 t)$$

$$v_x = -\frac{1}{\omega_0}\,\dot{v}_y = -B\,cos(\omega_0 t)$$

Or $v_x(0) = v$ donc – $B = v$ et :

$$v_x = v\,cos(\omega_0 t)$$

$$v_y = -v\,sin(\omega_0 t)$$

D'où :

$$x = \frac{v}{\omega_0}\,sin(\omega_0 t) + c_1$$

$$y = \frac{v}{\omega_0}\,cos(\omega_0 t) + c_2$$

Or on a initialement :

$$x(0) = 0$$

$$y(0) = 0$$

On en déduit :

$$c_1 = 0$$

$$c_2 = -\frac{v}{\omega_0}$$

D'où les équations horaires du mouvement :

$$x = \frac{v}{\omega_0}\,sin(\omega_0 t)$$

$$y = \frac{v}{\omega_0}\,cos(\omega_0 t) - \frac{v}{\omega_0}$$

En éliminant le temps, on aboutit à :

$$x^2 + \left(y + \frac{v}{\omega_0}\right)^2 = \left(\frac{v}{\omega_0}\right)^2$$

qui est l'équation d'un cercle de rayon :

$$r = \frac{v}{\omega_0} = \frac{m\,v}{e\,B}$$

et de centre $\Omega(0, -\mathrm{r})$

e)

$$\frac{m}{e} = \frac{r\,B}{v}$$

f) En comparant les deux expressions obtenues pour le rapport $\frac{m}{e}$ on a :

$$\frac{2\,U}{v^2} = \frac{r\,B}{v}$$

Soit :

$$v = \frac{2\,U}{r\,B}$$

g) En reportant dans la seconde expression

$$\frac{m}{e} = r\,B\,\frac{r\,B}{2\,U} = \frac{r^2\,B^2}{2\,U}$$