Optimisation de l'analyse de la matière organique à l'aide d'un nouveau spectromètre de masse basé sur le CosmOrbitrap dans un contexte de future mission spatiale

Laura Selliez-Vandernotte

▶ **To cite this version:**

Laura Selliez-Vandernotte. Optimisation de l'analyse de la matière organique à l'aide d'un nouveau spectromètre de masse basé sur le CosmOrbitrap dans un contexte de future mission spatiale. Sciences de la Terre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2018 . tel-02160215

HAL Id: tel-02160215
https://theses.hal.science/tel-02160215

Submitted on 19 Jun 2019

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace
LPC2E

THÈSE présentée par :

Laura SELLIEZ

soutenue le : **19 octobre 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Univers, Planétologie

Optimisation de l'analyse de la matière organique à l'aide d'un nouveau spectromètre de masse basé sur le CosmOrbitrap dans un contexte de future mission spatiale

THÈSE dirigée par :

Michel TAGGER	Directeur de recherche, LPC2E
Nathalie CARRASCO	Professeure, UVSQ

RAPPORTEURS :

Grégoire DANGER	Maitre de conférences, Université Aix-Marseille
Christophe SOTIN	Professeur, JPL/NASA

JURY:

Carlos AFONSO	Professeur, Université de Rouen
Christelle BRIOIS	Maitre de conférences, Université d'Orléans *Co-encadrante*
Nathalie CARRASCO	Professeure, UVSQ
Grégoire DANGER	Maitre de conférences, Université Aix-Marseille
Thierry FOUCHET	Professeur, Observatoire de Paris - *Président du jury*
Christophe SOTIN	Professeur, JPL/NASA
Michel TAGGER	Directeur de recherche, LPC2E

Remerciements

Comme de nombreuses thèses, la mienne a commencé un 1er octobre. Le 1er octobre 2015, pour être tout à fait précise. Je me souviens avoir réalisé mes premières manipes CosmOrbitrap ce même jour et avoir ainsi enregistré mes premiers spectres de masse. Il s'agissait ce jour-là d'un dépôt de météorite de Murchison sur une plaque d'or, elle-même pressée sur un support d'indium. Aujourd'hui, 4 453 spectres de masse plus tard, sur de multiples échantillons, l'heure est venue de faire le bilan de ces trois ans passés à mi-chemin entre Orléans, au LPC2E, et Guyancourt, au LATMOS. Outre un nombre de tirs laser relativement élevé, ces trois années ont été marquées par de nombreuses rencontres qui ont façonné ma vision de la Recherche : un travail de collaboration et d'entraide, où chacun peut apporter sa pierre à l'édifice.

Mes remerciements vont tout d'abord à mes financeurs sans qui ce sujet n'aurait pu voir le jour : le CNES, Centre National d'Etudes Spatiales, et particulièrement Francis Rocard, mon référent CNES durant ces trois ans ; et la région Centre-Val de Loire.

Je souhaite ensuite remercier mes directrices, Christelle Briois et Nathalie Carrasco, qui m'ont donné l'opportunité de travailler sur ce sujet. Merci à toutes les deux de m'avoir accordé votre confiance et de m'avoir fait bénéficier de votre expérience. Christelle, merci pour ton soutien professionnel et personnel, tes conseils et tes encouragements, au quotidien. Nathalie, merci pour ta disponibilité, malgré les 133 km qui séparent le LPC2E du LATMOS, pour ton optimisme et ton énergie, à chaque étape de ce travail. Je souhaite également exprimer tous mes remerciements à Michel Tagger, mon directeur de thèse officiel (je vous épargne les détails) mais également pour son rôle de directeur du LPC2E durant mes deux premières années ici. Merci pour tes conseils et ton écoute, et de m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

Je tiens à remercier mon équipe au LPC2E : Laurent, Jean-Pierre, Bertrand, Paola, Barnabé, Jano, Amirouche, Ilya, Fabrice, Robin et Anaïs. Permanents du labo ou juste de passage, vous avez tous été présents à un moment ou à un autre durant cette thèse, soit même tout du long pour certains. Je voudrais donc dire à chacun d'entre vous que ce fut un réel plaisir de travailler à vos côtés. Merci pour les échanges fructueux qui m'ont permis d'avancer dans mon travail, votre aide, votre disponibilité et puis pour tous les moments moins « scientifiques » durant les pauses déjeuné ou café, qui me laissent d'excellents souvenirs.

D'une manière plus générale, je voudrais remercier tous mes collègues du LPC2E. Que j'ai travaillé avec vous, de près ou de loin, ou pas du tout, c'est un réel plaisir de vous avoir tous rencontré et d'avoir passé ces trois ans à vos côtés. Dans le désordre : Gillou, Stéphane, Thierry, Isa, Catherine, Antoine, Paul, Chab, Pedro, Fabrice, Benoit… Une attention particulière à Xavier et Matthieu, pour avoir fait partie de mon comité de thèse et s'être assuré que tout se passait bien pour moi, chaque année.

Et bien-sûr les copains et les copines à commencer par Charlotte (ma presque-colloc), Vanessa, Tiphaine, Damien et Vincent, sans oublier les dernières arrivées : Anne-Laure, Corinna et Adriana. Comme dirait une certaine personne qui devrait se reconnaitre sans trop de difficulté, c'était « beaucoup de joie » ! Merci à vous d'avoir été là, pour ces moments ensemble que ce soit au labo (notamment dans le bureau 007) ou en dehors.

Je voudrais remercier tout autant l'équipe « IMPEC » du LATMOS: David, Audrey, Thomas, Jérémy, Julien, Lora. Merci pour votre accueil et votre bonne humeur, chaque fois que je suis venue.

Je pense également aux copains du Master Planétologie, et en particulier à Laura, Yann et Maxence, que j'ai eu grand plaisir à retrouver en congrès ou pour des journées de travail dans nos laboratoires respectifs.

Je souhaite remercier tout particulièrement l'équipe « NG » : Fabienne, Coco, Flo & Sandra. C'était un immense plaisir de dispenser ces (au total) 192 heures d'enseignements, sous vos conseils, votre aide et votre sourire permanent. Un merci de plus à Sandra pour m'avoir initiée à l'ASTEP. Qui sait, peut-être que de futurs planétologues se cachent dans les élèves de CM1 et CM2 que j'ai eu la joie d'encadrer !

Un très grand merci à Tita, pour nous avoir prêté le laser durant toute ma thèse. Merci également pour ta disponibilité et ton soutien. J'espère pouvoir suivre, même si c'est de loin, ton projet Système Solaire à Lamotte, pour lequel je te souhaite toute la réussite possible !

Je souhaite remercier le consortium CosmOrbitrap et particulièrement Cyril et Hervé, qui ont également été mes professeurs durant le M2.

Un grand merci aux stagiaires avec qui j'ai travaillé et que j'ai (pour certains) encadré, notamment Dylan, Nico et Cécile.

Au beau milieu de ces trois ans et sous la menace de Charlotte, j'ai finalement (et contre toute attente) réussi à me mettre au sport. Je voudrais ainsi remercier Wilfried, un coach sportif du tonnerre que nous avons la chance d'avoir sur le campus CNRS, Sandra bien-sûr et toutes les personnes, tous labos confondus, que je retrouve au cours de cardio muscu du mardi soir et jeudi midi, pour ces pauses sportives.

Merci à mes bretons préférés et surtout le « club VIP » du Sherwood : le grand Mich, Jean-Yves, Kitou, Anne, Gabichou, Pierre-Yves, Flo, Corentin. Merci à mes meilleures copines, qui sont toujours là quand il faut: Leti, Anne-Chou & Gatou.

Un merci tout particulier et tendre à l'attention de mon amoureux, Manu, merci d'être entré dans ma vie même si j'ai l'impression que tu en as toujours fais partie ; merci à ma famille, et plus spécialement à ma maman, ma mamie et mon parrain. Je n'ai, je pense, pas de mot assez fort pour exprimer tout ce que vous représentez pour moi. Merci d'être là. Merci de m'avoir toujours soutenue et conseillée. Je vous aime.

Pour terminer, merci à mes rapporteurs pour leur relecture de mon manuscrit: Grégoire et Christophe, mais également Carlos et Thierry pour avoir accepté de faire partie de mon jury. Merci pour vos conseils, vos remarques et merci surtout de m'avoir accompagnée dans la fin de cette aventure.

J'ai mis un certain temps avant de me lancer dans l'écriture de ces remerciements. Pourtant, je souhaitais réellement vous dire à tous combien votre présence et votre soutien durant ces trois ans m'avaient été extrêmement précieux. Aujourd'hui je comprends qu'écrire ces mots revient à mettre un point final à ce manuscrit. Et donc à tourner cette page, importante, de ma vie.

Alors une dernière fois, merci à vous tous d'en avoir fait partie.

Table des matières

Préambule 1

Chapitre 1 Les spectromètres de masse spatiaux et leur apport dans la détection et l'analyse in situ de la matière organique extraterrestre 3

1 La recherche de la matière organique au cœur de l'exploration spatiale 3

1- Des composés organiques détectés sur différents corps du Système Solaire 3

2- La recherche de la matière organique dans les programmes « long terme » des agences spatiales 6

3- Les instruments permettant l'étude de la matière organique 10

2 La spectrométrie de masse comme outil d'analyse de la matière organique en mission spatiale 12

1- Définition d'un spectromètre de masse 12

2- Diversité de cette technique d'analyse 15

3- Spectrométrie de masse & exploration spatiale 17

a) Généralités sur la mission Cassini-Huygens 19

b) Un quadripôle à la découverte de Titan 19

c) Des détections inattendues permises par CAPS 23

d) Le GC-MS à bord du module Huygens 24

3- Le besoin de la spectrométrie de masse à haute résolution pour la future exploration spatiale 28

Chapitre 2 Méthodes et techniques 31

1 La technologie Orbitrap 31

1- Héritages de la trappe de Kingdon 31

2- Un principe repris par Makarov 33

3- La famille d'instruments Orbitrap™ 36

2 Le CosmOrbitrap 37

1- Spatialisation d'une cellule Orbitrap – Naissance du projet 37

2- Les éléments du CosmOrbitrap 39

3- Le prototype de laboratoire 40

4- La préparation des échantillons 45

a) Types d'échantillon et porte-échantillon 45

b) Interaction laser-matière 46

3 Le post-traitement 50

1- Application de la FFT 50

2- Fenêtres d'apodisation 52

Chapitre 3 Identification de molécules organiques avec le CosmOrbitrap 55

1 Le contexte de l'étude 55

2 Méthodologie 55
3 Expériences sur les échantillons « inconnus » 59
1- Préparation des échantillons 59
2- Premiers spectres obtenus à l'aide du LAb-CosmOrbitrap 59
a) Hypothèses concernant l'échantillon « A » 60
b) Hypothèses concernant l'échantillon « B » 61
4 Le retraitement des données à l'aide d'un logiciel dédié HRMS 63
1- Retraitement de l'échantillon « A » 63
2- Retraitement de l'échantillon « B » 65
5 Identification et confirmation 67
6 Leçons pour l'identification en contexte spatial 72
Chapitre 4 Performances analytiques du prototype en conditions de pression optimales puis dégradées 75
1 Etude approfondie des performances analytiques à pression optimale 77
1- Méthodologie expérimentale 77
2- Evolution de la résolution en masse en fonction du rapport m/z et du temps d'acquisition .. 78
3- Mesure de la précision en masse et influence de la calibration 82
a) Calibration sur la molécule mère pour l'étude de ses isotopologues 82
b) Calibration sur le support et influence de la différence de masse entre le calibrant et la molécule étudiée 85
4- Etude de la conservation des rapports isotopiques selon la durée de la FFT 91
2 Dégradation de la résolution en masse avec l'augmentation de la pression dans la chambre Orbitrap 96
1- Conditions expérimentales 96
2- Impact sur deux molécules organiques de masses différentes 98
3- La durée du traitement FFT en dégradation de pression : entre détection et résolution en masse 100
4- Comparaison entre métal et organique 101
Chapitre 5 Etude de mélanges organiques complexes simulant l'environnement de Titan 107
1 Objet d'étude : des analogues d'aérosols de Titan appelés tholins 107
1- Synthèse par le dispositif PAMPRE 108
2- Conditions expérimentales des tests LAb-CosmOrbitrap 110
a) Caractérisation de la fluence 110
b) Protocole expérimental 111
2 Analyse de dépôt solide de tholins par le LAb-CosmOrbitrap 112
1- Spectres de masse obtenus avec le LAb-CosmOrbitrap 112
2- Représentation en diagramme de défaut de masse (DMvM) 114

a) Contribution en DM positif : étude du motif polymérique 116
b) La contribution en DM négatif : identification des adduits 118
3- Représentation en diagramme de Kendrick 120
4- Représentation en diagramme de Van Krevelen 124
3 Comparaison avec les résultats d'une autre méthode : la LDI-FTICR 127
4 L'apport du LAb-CosmOrbitrap dans l'étude des tholins 132
5 Discussion & perspectives de cette étude 135
Conclusion générale & Perspectives 139
Bibliographie 145
Annexe A- Tableau récapitulatif des classes principales de mission ESA et NASA 157
Annexe B- Petite histoire de la spectrométrie de masse – Naissance & concepts de cette technique d'analyse de choix 159
Annexe C- Organisation du consortium CosmOrbitrap et du comité de pilotage 171
Annexe D- Article Arevalo et al., 2018 en cours de publication dans le journal *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 173

Préambule

Le Système Solaire et l'exploration spatiale sont des thèmes qui fascinent petits et grands. Ce n'est malgré tout qu'en deuxième année de licence, à l'Université Denis Diderot de Paris, que j'ai réalisé que ce domaine de Recherche était celui dans lequel je souhaitais m'investir. Je suivais alors un module d'initiation aux Sciences de l'Univers qui m'a poussé à suivre le semestre suivant une option d'exobiologie. Je me souviens avoir alors commencé à chercher la meilleure manière de poursuivre dans cette voie qu'est la planétologie.

Et c'est ainsi que j'ai commencé ma thèse, au 1er octobre 2015, sous la co-direction du Dr Christelle Briois (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), Orléans) et du Pr Nathalie Carrasco (Laboratoire ATmosphères, Milieux et Observations Spatiales (LATMOS), Guyancourt). Cette thèse s'inscrit dans le développement d'un nouveau type d'analyseur en masse à haute résolution, basé sur la technologie Orbitrap, pour une application spatiale. Ce processus de spatialisation est une première pour cette technologie, rendant le projet extrêmement stimulant. J'ai ainsi réalisé tous mes tests avec le prototype de laboratoire présent au LPC2E et incluant la partie analyse en masse « CosmOrbitrap » (nom donné à ce développement dédié au spatial). Grâce à des collaborations internationales, l'analyseur CosmOrbitrap, intégré à un instrument complet de spectrométrie de masse, est proposé sur des appels d'offre de missions spatiales et de financements Recherche & Développement afin d'accroitre sa maturité technologique.

Le **Chapitre 1** de cette thèse est une introduction générale dans laquelle l'importance de la recherche de la matière organique dans le Système Solaire est replacée dans un contexte exobiologique et d'exploration planétaire. L'un des outils d'analyse les plus performants pour l'étudier étant la spectrométrie de masse, la définition de cette technique et sa diversité sont présentées (un descriptif historique de cette technique d'analyse est proposé en **Annexe B**). Une description des spectromètres de masse spatiaux de la mission Cassini-Huygens et leur apport dans l'exploration de Titan ainsi que dans la caractérisation de sa chimie organique complexe fait suite et montre un cas d'étude concret mêlant spectrométrie de masse et exploration spatiale. La fin de ce chapitre ouvre enfin sur le besoin de la spectrométrie de masse spatiale à haute résolution pour l'analyse *in situ* de la matière organique extraterrestre en se focalisant sur une technique en particulier : la technologie Orbitrap.

Cette dernière est décrite dans le **Chapitre 2**. A la suite de l'explication du fonctionnement de cette technique, le projet CosmOrbitrap est présenté ainsi que le prototype de laboratoire utilisé et avec lequel les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus. Les tests expérimentaux annexes (caractérisation des échantillons ou du matériel utilisé) sont également présentés.

Le **Chapitre 3** présente les premiers résultats. Il s'agit ici de la capacité de la configuration instrumentale LAb-CosmOrbitrap, c'est-à-dire ionisation par ablation laser directement couplée au CosmOrbitrap, à réaliser des identifications moléculaires « à l'aveugle », sans informations préalables concernant les composés étudiés. La question de l'identification moléculaire présente un fort intérêt

en application spatiale et fait généralement partie des prérequis pour la sélection d'un instrument sur une mission. La méthodologie appliquée pour deux identifications de molécules organiques est détaillée.

Le **Chapitre 4** se focalise alors sur la démonstration des hautes capacités analytiques de la configuration instrumentale utilisée basée sur la résolution en masse, l'écart à la masse exacte et la mesure des rapports isotopiques sur différentes molécules organiques à une pression optimale (ultravide) dans la chambre de l'analyseur en masse. Une étude en pression dégradée dans cette même chambre fait suite, démontrant l'influence de ce paramètre « pression » sur la résolution en masse des composés organiques étudiés. La simplicité de la configuration instrumentale mise en lien avec les résultats obtenus est alors replacée dans un contexte de future mission d'exploration planétaire.

C'est également dans cette lignée que s'inscrit le **Chapitre 5**, où le contexte de future mission d'exploration planétaire est axé plus précisément sur Titan. En effet, ce chapitre présente les résultats obtenus avec le LAb-CosmOrbitrap sur des analogues d'aérosols de Titan synthétisés en laboratoire. Il tend ainsi à prouver les capacités de la configuration instrumentale utilisée dans l'étude de mélanges de molécules organiques complexes.

Une dernière étude, en collaboration avec l'équipe du Dr Ricardo Arevalo (University of Maryland) a eu pour but de tester les capacités du LAb-CosmOrbitrap sur des composés prébiotiques (analogues de l'environnement de Mars et d'Europe). Cette étude tend à prouver la pertinence d'une telle configuration instrumentale à évaluer le potentiel d'habitabilité d'environnements planétaires d'intérêt exobiologique et, dans le cas des lunes glacées, cryogénique. Une publication à ce sujet (Arevalo Jr et al., 2018) a été publiée dans le journal *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. Celle-ci (en cours de révision lors du rendu de la version provisoire de ce manuscrit) est proposée, en intégralité, dans l'**Annexe D**.

Chapitre 1 Les spectromètres de masse spatiaux et leur apport dans la détection et l'analyse in situ de la matière organique extraterrestre

Comment est apparue la vie sur Terre ? Existe-t-il d'autres formes de vie dans l'Univers ? Dans notre propre Système Solaire ? Depuis longtemps, ces questions guident la communauté scientifique, ou plutôt devrait-on dire « les communautés scientifiques ». Différentes disciplines s'entrecroisent dans cette science désormais connue sous le nom d'exobiologie (appelée aussi astrobiologie) : chimie, biologie, géologie mais aussi astronomie. Elle est notamment basée sur l'étude de la matière organique et sur son organisation en structures de plus en plus complexes pouvant aboutir à l'émergence du vivant (Horneck, 1995). Comprendre tout d'abord comment cette matière organique est apparue sur Terre, il y a approximativement 3,8 milliards d'années. A partir de quoi s'est-elle formée ? D'où est-elle arrivée ? Comment s'est initiée la chimie dite « prébiotique » sur Terre ? Dans le terme « exobiologie », nous retrouvons aussi le préfixe « exo » qui, venant du grec ancien, signifie « hors de ». L'exobiologie cherche ainsi des formes de vie, qu'elles soient primitives ou passées, en dehors des frontières terrestres, quelque part ailleurs dans le Système Solaire ou au-delà, dans l'Univers.

1 La recherche de la matière organique au cœur de l'exploration spatiale

1- Des composés organiques détectés sur différents corps du Système Solaire

Depuis les débuts de l'exploration spatiale, cette recherche de matière organique sur différents corps du Système Solaire n'a cessé de faire partie des objectifs scientifiques des missions d'exploration planétaire, c'est-à-dire des missions se déplaçant jusqu'à l'objet d'intérêt dans le but de l'explorer de façon *in situ* et par des observations à distance.

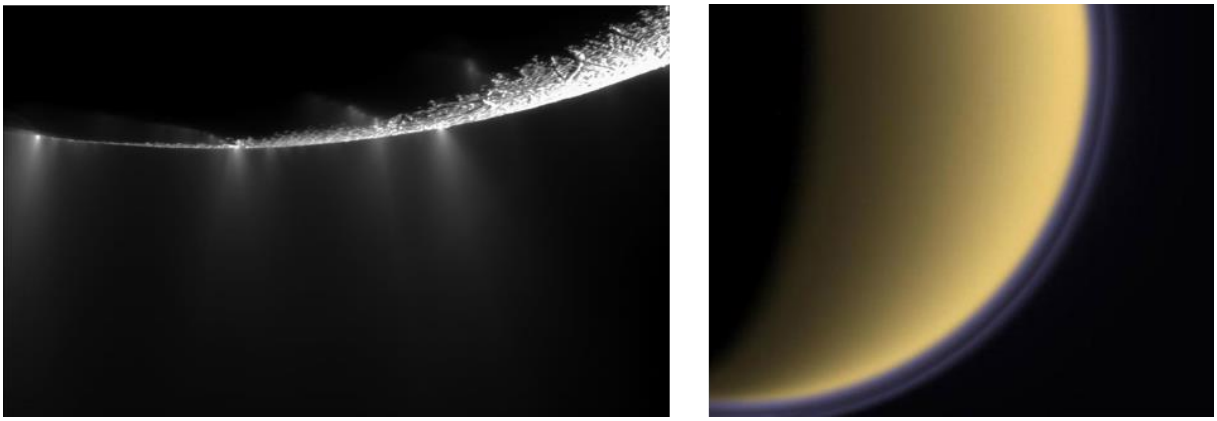


Figure 1-1 : (Gauche) photo des jets de matière provenant des geysers d'Encelade observés par l'orbiteur Cassini de la mission Cassini-Huygens (NASA/JPL-Caltech/Space Science Institute). (Droite) photo illustrant les différentes couches d'aérosols à haute altitude dans l'atmosphère de Titan mises en évidence également par la mission Cassini-Huygens (NASA/JPL-Caltech/Space Science Institute).

Que cherche-t-on exactement lorsque l'on parle de la recherche de la matière organique ? Nous cherchons avant tout des éléments particuliers : les CHNOPS, c'est-à-dire le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène, mais également le phosphore ou le soufre. Puis nous cherchons de quelles façons ces éléments se combinent entre eux pour former des molécules organiques simples et quels processus chimiques s'engagent alors pour faire évoluer ces molécules simples en molécules plus complexes qui pourraient aboutir à l'apparition du vivant dans des conditions favorables. Les composés prébiotiques, c'est-à-dire les composés précédant et initiant l'apparition de la vie, sont activement recherchés. Nous y retrouvons les acides aminés, constituant les protéines et présents dans toutes les cellules vivantes mais aussi les bases azotées telles que l'adénine, la guanine, la thymine ou la cytosine, formant les doubles hélices de l'ADN. Ces composés vont des molécules les plus simples aux macromolécules organiques les plus complexes. Les biosignatures, preuves de la présence de la vie, sont également recherchées sur les différents corps du Système Solaire. Elles incluent des composés organiques préservés dans le sol, piégés dans des matrices minérales mais aussi des microfossiles ou des gaz présents dans l'atmosphère. Des composés organiques d'intérêt prébiotique ont déjà été mis en évidence sur les petits corps du Système Solaire tels les comètes et les astéroïdes (et de manière plus indirecte sur les météorites). La mission NASA/Stardust a exploré la comète 81P/Wild 2 et a ramené en 2006 sur Terre, dans une capsule, des poussières cométaires présentes dans sa queue. Les analyses effectuées sur Terre ont par exemple montré une richesse en composés oxygénés et azotés et ont également permis la détection de la glycine (Elsila et al., 2010). Il s'agit du premier acide aminé détecté sur une comète. Des composés organiques complexes comme les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ont également été détectés (Sandford et al., 2006). Plus récemment, la mission ESA/Rosetta a aussi révélé la présence de glycine sur la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko (Altwegg et al., 2016).

Certaines lunes glacées orbitant autour des planètes géantes sont également le siège d'une chimie organique riche et complexe. La Figure 1-1 l'illustre par les photos des panaches des geysers d'Encelade (à gauche) et de l'atmosphère dense de Titan (à droite), deux des lunes de Saturne largement étudiées par la mission Cassini-Huygens. L'étude des éjectas des geysers d'Encelade a montré une composition organique simple (Waite et al., 2006, 2017; Waite Jr et al., 2009) et très récemment Postberg et collaborateurs ont détecté des macromolécules organiques allant jusqu'à plus de 200 unités de masse (u) (Postberg et al., 2018). Titan nous servira de cas d'étude dans la partie suivante de ce chapitre. Brièvement, une chimie organique riche y a été détectée, formant des composés organiques azotés et des hydrocarbures de plus en plus complexes et lourds, initiée dans l'ionosphère (Waite et al., 2007). Les aérosols organiques en suspension dans l'atmosphère s'organisent en couches observées à différentes altitudes. Ces couches à haute altitude sont notamment visibles sur la photo de droite de la Figure 1-1. La chimie organique se déroulant dans l'atmosphère épaisse de Titan est un exemple unique dans le Système Solaire.

Du méthane (Formisano et al., 2004; Webster et al., 2015), des composés organiques chlorés (Freissinet C. et al., 2015) et soufrés (Eigenbrode et al., 2018) ont également été détectés en faible quantité à la surface de Mars. Ces détections, associées aux preuves morphologiques (Fassett and

Head, 2008) et minéralogiques (Bibring et al., 2006; Grotzinger et al., 2015) de la présence d'eau à la surface de cette planète il y a plus de 3,7 Ga, amènent la communauté scientifique à supposer qu'une forme de vie a peut-être pu émerger sur Mars à une époque contemporaine de l'émergence de la vie sur la Terre primitive. Des traces de ces éventuelles formes de vie passées sont ainsi activement recherchées, notamment à la surface et prochainement dans le sous-sol martien protégé des rayons UV pouvant détruire la matière organique en surface (mission ExoMars 2020).

Au-delà du Système Solaire, les observations basées sur l'utilisation de télescopes, au sol ou spatiaux, ont également permis la détection de matière organique dans des nébuleuses stellaires (assimilées à des « pouponnières » d'étoiles, c'est-à-dire leur lieu de naissance). L'hydrogène moléculaire, l'eau et des formes simples organiques telles que CH_4, NH_3, CO ou HCN ont pu être détectés mais aussi des molécules organiques complexes (Herbst and van Dishoeck, 2009) souvent appelées COMs (Complex Organic Molecules). Nous pouvons citer, entre autres détections au sein de ces nébuleuses stellaires denses, celles du N-méthylformamide (CH_3NHCHO) ou de l'*iso*-propyl cyanide (i-C_3H_7CN) par le télescope ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array) (Belloche et al., 2017, 2014).

Les conditions du milieu jouent un rôle important, en termes de température et de composition chimique notamment. Les critères d'habitabilité, permettant l'émergence d'une forme de vie, tiennent compte de la présence de la matière organique, de l'eau liquide, d'une source d'énergie et de la notion de temps (besoin de ces conditions stables sur de longues durées). Certaines des cibles évoquées ci-dessus peuvent à première vue sembler hostiles au développement de formes de vie, aussi primitives soient-elles. Néanmoins, même dans les endroits les plus extrêmes sur Terre, certaines formes de vie naissent et subsistent, et sont de ce fait caractérisées d'« extrêmophiles ». Nous pouvons prendre l'exemple des lacs subglaciaires présents en Antarctique. Plus de 400 lacs emprisonnés sous les couches de glace de ce continent sont référencés (Wright and Siegert, 2012). Des études ont indiqué le développement d'organismes microbiens dans ces milieux. Des océans sous les surfaces de certaines lunes dites glacées étant suspectés, notamment Europe (Roth et al., 2014) et Encelade (Postberg et al., 2018, 2011, 2009), les lacs subglaciaires terrestres deviennent donc des environnements analogues de choix (Priscu and Hand, 2012). Ils donnent du poids à l'hypothèse de formes de vie pouvant s'y développer et ce type d'analogues permet de tester les performances des instruments destinés à être embarqués en mission d'exploration spatiale.

Tous les résultats obtenus sur la détection et la caractérisation de la matière organique dans le Système Solaire depuis les débuts de l'exploration spatiale contribuent à orienter les axes d'étude des différentes agences spatiales, conditionnant la définition des objectifs scientifiques prioritaires. Ces objectifs sont au cœur des sélections des prochaines missions.

2- La recherche de la matière organique dans les programmes « long terme » des agences spatiales

Très tôt dans l'histoire de l'exploration planétaire, il est apparu nécessaire aux différentes agences de planifier sur du long terme les missions spatiales à venir. Ces prévisions permettent à la communauté scientifique de s'organiser, de prévoir les développements technologiques appropriés mais aussi d'estimer les coûts de ces missions afin de faire les demandes de financement appropriés. Ces prévisions impliquent de définir les questions scientifiques auxquelles les missions sélectionnées auront pour objectif de répondre.

Pour l'ESA, ce système de prévision à long terme a débuté en 1985, soit dix ans après la création même de cette agence spatiale. Le programme scientifique établi couvrait la période 1985-2000 et s'appelait **Horizon 2000**. Parmi les missions dites « pierres angulaires » de ce programme, nous retrouvons la mission Rosetta (Schwehm and Schulz, 1999; Taylor et al., 2017), définissant le besoin d'une mission *in situ* d'exploration cométaire. En parallèle, la mission Huygens devient la première mission de classe M de ce programme (voir Annexe A pour la définition des classes de missions ESA). Ce programme se prolonge par le programme **Horizon 2000 plus** couvrant la période 2006-2015. Nous pouvons citer notamment la mission BepiColombo (Benkhoff et al., 2010) issue de ce programme et sélectionnée par un système d'Appel d'Offre (AO). Le dernier programme en date se nomme **Cosmic Vision** et couvrait la période 2015-2025 (Tableau 1-1, section du haut). Il couvrira finalement la période 2015-2035.

Le programme Cosmic Vision, tout comme les programmes précédents de l'ESA, ne concerne pas uniquement l'exploration planétaire, puisqu'il couvre tout le programme scientifique spatial dit « obligatoire » de l'ESA. En effet, différents thèmes scientifiques s'inscrivent dans ces programmes : le Système Solaire, les planètes et l'habitabilité, mais également l'Univers, ses lois fondamentales et sa formation. Les grandes questions scientifiques prioritaires sont donc axées sur la formation des planètes et l'apparition de la vie, le fonctionnement du Système Solaire mais aussi la compréhension de la physique régissant l'Univers ainsi que son origine et ce qui le compose. Si l'on se replace dans un contexte d'étude de la matière organique au sein de la thématique visant l'exploration planétaire, les deux grands axes qui s'en dégagent sont (i) l'étude de surfaces et de sous-surfaces susceptibles d'abriter certaines formes de vie ou les ayant abritées par le passé et (ii) la détermination des conditions environnementales propices à l'émergence de la vie. Le premier axe d'étude vise par exemple des objets tels que Mars dont les détections de molécules organiques à sa surface et les preuves d'un océan passé, contemporain à la Terre primitive, place la surface et le sous-sol de cette planète dans les priorités d'étude. Le programme d'exploration de Mars ne fait cependant pas partie du programme scientifique obligatoire mais d'un programme optionnel appelé « Human & Robotic Exploration ». L'étude des sous-surfaces fait également référence, comme évoqué précédemment, à l'étude des lunes glacées dont nombre d'entre elles sont suspectées d'abriter sous leur surface un océan d'eau liquide. Comme évoqué précédemment c'est le cas d'Europe et d'Encelade mais également de Titan (Béghin et al., 2010; Iess et al., 2012) et d'autres satellites joviens (Hussmann et al., 2006).

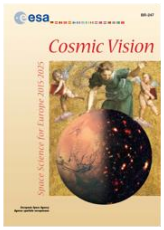
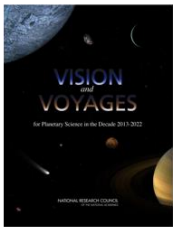
Agence spatiale	Nom du programme « long terme »	L'analyse de la matière organique dans ces programmes
esa	Cosmic Vision 	***Thèmes*** **Conditions de formation des planètes et apparition de la vie** **Fonctionnement du Système Solaire** ***Objectifs*** **Exploration in situ de surfaces et sous-surfaces des corps du Système Solaire pouvant ou ayant pu abriter certaines formes de vie** **Détermination des conditions environnementales permettant l'émergence de la vie** **Détecter d'autres formes de vie et contraindre leur origine (identique ou différentes à la vie sur Terre)** ***Cibles envisagées*** **Mars (lander, retour d'échantillons)** **Europe (orbiter, lander)**
Calendrier		
NASA	Decadal Survey 	***Thèmes*** **Habitats planétaires: recherche des besoins nécessaires à l'apparition de la vie** ***Objectifs*** **Détermination des sources primitives de matière organique et des lieux où cette synthèse de matière organique s'effectue encore aujourd'hui** **Recherche de traces passées relatives à une émergence possible de vie par un environnement aqueux propice (Mars, Vénus, Terre primitive)** **Etude d'objets du Système Solaire pouvant regrouper les conditions nécessaires pour l'émergence et le maintien d'une forme de vie (matière organique, eau, énergie)** ***Cibles envisagées*** **Mars (lander, retour d'échantillons)** **Europe (orbiter, lander)** **Lunes glacées, comètes, astéroïdes**

Tableau 1-1 : Replacement de l'étude de la matière organique dans le contexte des programmes « long terme » d'exploration planétaire des agences spatiales américaine (NASA) et européenne (ESA). Les deux programmes sont en cours. Le Cosmic Vision de l'ESA prendra fin en 2035 et le dernier Decadal Survey de la NASA en 2023 (les durées initiales sont indiquées sur le calendrier, soit 2025 pour l'ESA). Des processus de sélection et développement de missions spatiales dans le cadre de ces deux programmes sont effectifs. Concernant le programme de l'ESA, l'étude de Mars est y indiquée bien que celle-ci soit incluse dans un programme optionnel appelé « Human & Robotic Exploration ».

La NASA s'organise selon quatre divisions scientifiques principales : les sciences planétaires, l'étude de la Terre, l'astrophysique et l'étude du Soleil (dans lequel se classe l'étude de l'héliosphère et les interactions Terre/plasma). La NASA ainsi que la NSF (National Science Foundation), une agence gouvernementale finançant la Recherche aux Etats-Unis, demandent tous les dix ans l'établissement d'un programme à long terme. A la différence de l'ESA, cette vision à long terme est ici spécifique à chaque division scientifique dont l'une est celle des sciences planétaires. Ce rapport, nommé également le « **Decadal Survey** », est rédigé par le National Research Council. Il devient ainsi l'élément de référence sur lequel s'appuie la NASA pour lancer ses appels à missions d'exploration planétaire (Discovery et New Frontiers) et la planification des Flagship (voir l'Annexe A pour la description des différents types de mission NASA). Le dernier en date porte le nom « **Vision and Voyages for Planetary Science in the Decade 2013-2022** » (National Research Council, 2011). Ce type d'étude est mené pour la première fois en 1965. Dans le cas de la NASA, il s'agit d'un guide pour l'agence en elle-même, définissant les priorités et les appels d'offres à lancer. Ce document permet aussi d'estimer le budget lié aux coûts des différentes missions.

Pour cette décade 2013-2022, l'un des thèmes prioritaires porte sur l'habitabilité et la recherche, au sein d'habitats potentiels dans le Système Solaire, des conditions permettant l'émergence et le maintien de formes de vie (Tableau 1-1, section du bas). Il s'agit notamment de l'identification de ces habitats potentiels mais aussi des sources actuelles de matière organique sur des objets très divers comme les comètes, les astéroïdes, les lunes glacées et à nouveau, Mars. La cible prioritaire visée est le satellite de Jupiter : Europe. La mission Europa Clipper, actuellement en préparation, est la prochaine mission de type Flagship sélectionnée.

Nous pouvons également illustrer la façon dont ces axes d'étude influencent les programmes de sélections de mission avec l'exemple de la sélection de la quatrième mission de type New Frontiers. Ce programme inclut à ce jour trois missions : New Horizons, lancée en 2006 à destination de Pluton et des d'objets présents dans la ceinture de Kuiper (Stern and Spencer, 2003); Juno, lancée en 2011 à destination de Jupiter (Bolton et al., 2017) et OSIRIS-REx, une mission de retour d'échantillons lancée en 2016 visant l'astéroïde (101955) Bennu (Lauretta et al., 2017). Le système de sélection de missions financées par ce programme s'effectue par AO. La sélection de la NF4 (c'est-à-dire la mission New Frontiers n°4) est en cours. Les missions proposées devaient s'inclure dans l'un des six thèmes scientifiques suivants : mission de retour d'échantillons lunaires ou cométaires, mission à destination d'un « Ocean World », sonde atmosphérique dédiée à l'étude de l'atmosphère de Saturne, mission de survol d'un astéroïde troyen ou atterrisseur à destination de la surface vénusienne. Nombre de cibles proposées peuvent permettre de répondre aux questions scientifiques concernant une habitabilité potentielle, la caractérisation de la matière organique présente dans le Système Solaire ainsi que son origine ou encore les éventuelles traces de l'émergence de formes de vie passées.

Les deux missions finalistes annoncées en décembre 2017 (Figure 1-2) concernent un retour d'échantillons cométaires provenant de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, objet étudié par la mission européenne Rosetta (mission CAESAR (Comet Astrobiology Exploration SAmple Return, scientifiquement pilotée par la Cornell University et dont l'étude est gérée par le Goddard Space Flight Center) et une mission destinée à l'étude de Titan et de son habitabilité (la mission Dragonfly, scientifiquement pilotée et gérée par le John Hopkins University Applied Physics Laboratory avec une participation du Jet Propulsion Laboratory) s'inscrivant dans la continuité de la mission Cassini-Huygens. Il faudra attendre l'été 2019 pour connaitre le nom de la nouvelle mission New Frontiers dont le lancement est prévu en 2025.

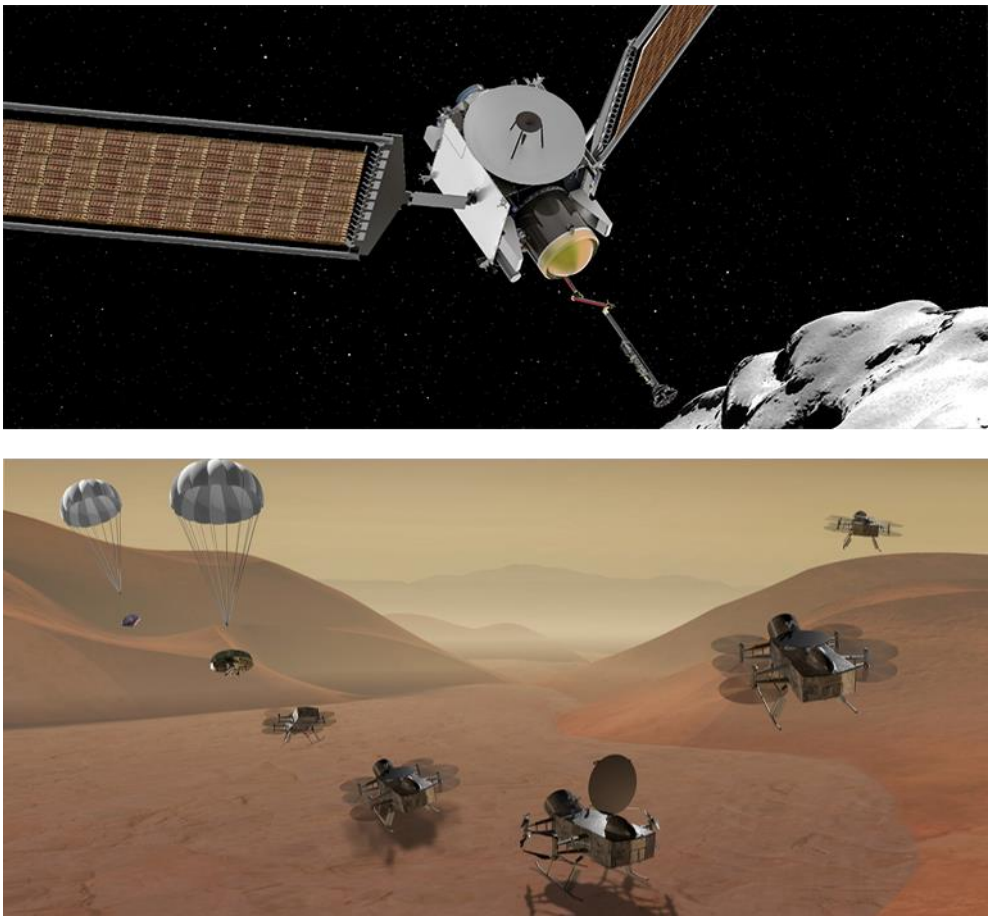


Figure 1-2 : Illustration des deux projets de mission en cours de sélection par le programme NASA New Frontiers. La mission sélectionnée, qui devrait être annoncée vers mi-2019, sera la quatrième mission financée par ce programme. L'image du haut illustre le projet de mission CAESAR (retour d'échantillons cométaires) et l'image du bas le projet de mission Dragonfly (étude de l'habitabilité de Titan).

Nous remarquons certaines similitudes dans les visions à long terme de l'ESA et de la NASA, malgré une organisation différente des agences et du décalage temporel existant entre les deux programmes. L'habitabilité, la compréhension des sources de la matière organique dans le Système Solaire, les conditions favorisant l'émergence de la vie sont des thèmes que l'on retrouve comme axes prioritaires de ces deux agences. Le programme d'exploration spatiale ne se limite cependant pas à l'ESA et à la NASA. Les autres agences telles que la JAXA (Japan Aerospace Exploration Agency), la CNSA (China National Space Administration), la RSA (Russian Space Agency) ou, au sein de l'Union Européenne, les Agences Nationales telles que le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) ou encore la DLR (Allemagne) ou l'ASI (Italie) organisent également leur communauté autour de certaines de ces questions. De nombreuses collaborations existent entre toutes ces agences, parfois impliquées dans le développement d'un ou plusieurs instrument(s) d'une mission financée par une autre agence.

3- **Les instruments permettant l'étude de la matière organique**

Différents moyens existent pour étudier la matière organique et d'une manière plus générale la chimie organique. Nous avons évoqué dans la section précédente les missions d'exploration planétaire permettant des analyses *in situ* et à distance, les missions de retour d'échantillons et les observations des télescopes depuis le sol ou depuis l'espace. Dans le cas d'une mission se déplaçant jusqu'à l'objet d'intérêt et restant dans son environnement proche, tous les instruments scientifiques doivent être embarqués à bord de la sonde spatiale afin que les différentes analyses s'effectuent sur place. Le schéma illustré par la Figure 1-3 montre les différentes catégories d'instruments couramment embarqués lors d'une mission spatiale et pouvant être dédiés à l'analyse de la matière organique.

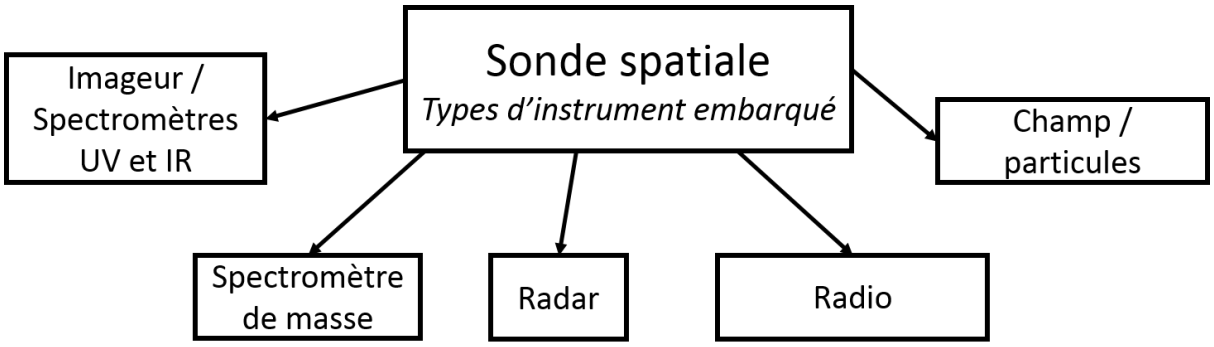


Figure 1-3 : Schéma illustrant les principaux types d'instrument analytique embarqués à bord d'une sonde spatiale. Différentes déclinaisons de chacun de ces types d'instruments existent.

A l'inverse d'une mission de retour d'échantillons où les composés d'intérêt sont analysés en laboratoire, les missions d'exploration planétaire embarquent leurs instruments. Ceux-ci réalisent les analyses en vol et n'ont, de ce fait, pas les performances d'instruments de laboratoire. Cette différence de performances analytiques s'explique par les contraintes de spatialisation s'appliquant aux instruments spatiaux. En effet, des contraintes liées à l'environnement spatial et au voyage des instruments, de leur lancement jusqu'à la cible choisie, doivent être prises en compte tels la température, les vibrations, les radiations, le poids et taille de l'instrument ou encore la consommation d'énergie. Cette étape de préparation des instruments peut prendre un temps conséquent et la maturité technologique pour un vol spatial est généralement l'un des critères de sélection des instruments. Une échelle a été établie concernant cette maturité technologique et est appelée échelle TRL (Technology Readiness Level). Selon sa définition par le CNES (tout comme par l'ESA ou la NASA) cette échelle comporte 9 échelons, chacun d'entre eux expliqué dans le Tableau 1-2. Le TRL 1 représente une idée, un concept, qu'une équipe va avoir pour but de réaliser. Le TRL 9 indique que l'instrument est démontré en vol, dans son environnement de fonctionnement. Le concept est ainsi validé et a fait ses preuves dans l'espace. Les étapes intermédiaires TRL 3 et TRL 6 vont représenter par exemple la faisabilité du concept avec de l'instrumentation de laboratoire (TRL 3) ou bien la résistance de l'instrument assemblé en environnement représentatif spatial, notamment en termes de température et de vibrations (TRL 6). Une fois le lancement de la sonde effectué, celle-ci commence

son voyage jusqu'à la destination ciblée. Ce temps de trajet est bien-sûr dépendant de l'objet d'intérêt et du type de trajectoire choisie. On distingue une trajectoire directe, plus rapide mais avec laquelle la sonde arrive à très grande vitesse (nécessitant donc un moyen de la ralentir à l'approche de l'objet d'intérêt), d'une trajectoire dite par assistance gravitationnelle où la sonde va utiliser le champ gravitationnel d'autres objets du Système Solaire se situant sur son chemin pour reprendre de la vitesse et continuer sa route. Ce deuxième type de trajectoire nécessite plus de temps.

TRL 9	Système réel "démontré en vol" par mission opérationnelle réussie	**Démontré en vol**
TRL 8	Système réel développé et accepté pour le vol	**Qualifié en vol**
TRL 7	Démonstration en environnement opérationnel de la performance de l'élément au niveau modèle	**Qualification spatiale**
TRL 6	Démonstration en environnement représentatif des fonctions critiques de l'élement au niveau modèle	**Validation de la conception**
TRL 5	Vérification en environnement représentatif de la fonction critique au niveau composant et/ou maquette	**Modèles à échelle réduite**
TRL 4	Vérification fonctionnelle en environnement de laboratoire au niveau composant et/ou maquette	**Validation fonctionnelle**
TRL 3	Preuve du concept analytique et expérimental de la fonction et/ou de la caractéristique critique	**Preuve du concept**
TRL 2	Concept technologique et/ou application formulé(es)	**Application formulée**
TRL 1	Principes de base observés et identifiés	**Principe de base**

Tableau 1-2 : Définition de chaque niveau de l'échelle TRL, représentant la maturité technologique d'un instrument dédié au spatial. La définition de chaque échelon est reprise de l'échelle TRL telle que définie par le CNES.

Le choix des instruments embarqués dépend de leur capacité à répondre aux objectifs scientifiques de la mission en question. Ces objectifs suivent les priorités définies par les agences spatiales, comme détaillé dans la section précédente. Si nous reprenons l'exemple de la mission Cassini-Huygens, le Solar System Exploration Committee de la NASA avait défini l'exploration de Saturne comme un de ses objectifs scientifiques prioritaires dans les années 1980. Le système saturnien et l'exploration de Titan étant des objectifs ciblés par la NASA mais également par l'ESA, une collaboration s'est engagée en 1983-1984 entre les deux agences. L'Agence Spatiale Italienne s'est ensuite engagée en 1991-1992, dans une collaboration bilatérale avec la NASA sur l'orbiteur Cassini. Le développement a commencé à la fin des années 1980 et s'est poursuivi jusqu'à la première moitié des années 1990. La mission est lancée en 1997 pour une mise en orbite autour de Saturne d'une durée de 4 ans. Mais, suite à deux prolongations, elle prend fin en 2017, soit 20 ans après avoir été lancée. Il s'agit d'une durée exceptionnellement longue, au regard du projet initial. De la définition de la priorité scientifique de Saturne et de Titan à la fin de la mission, Cassini-Huygens aura occupé une place de choix dans la communauté scientifique durant plus de 30 ans. Des traitements et retraitements des données continuent encore aujourd'hui et continueront durant plusieurs années. Cette mission a également ouvert de nombreuses autres questions auxquelles certaines équipes veulent répondre en envoyant de nouveaux instruments, vers Titan notamment comme l'illustre la proposition de mission Dragonfly

qui fait suite à de nombreuses autres propositions de missions à destination de cette lune (Coustenis et al., 2009; Lorenz, 2000; Mitri et al., 2017).

Parmi le panel d'instrumentations possibles présenté en Figure 1-3, nous nous focaliserons ici particulièrement sur les spectromètres de masse. Ces derniers permettent de déterminer les masses des particules présentes dans un milieu donné. Il est alors possible de caractériser la composition chimique d'un environnement, chaque élément ou particule ayant une masse qui lui est propre. Cette technique est particulièrement efficace pour l'analyse de la matière organique. La définition des spectromètres de masse et leurs caractéristiques (notamment analytiques) font l'objet de la partie suivante.

L'étude de la matière organique est une thématique à part entière dans les divers programmes d'exploration planétaire existants. Sa recherche et son analyse, sur différents corps du Système Solaire et même au-delà, permet de contraindre l'origine de la vie sur Terre mais également de comprendre comment celle-ci émerge et quels sont les éléments nécessaires à son développement. Les objets présents dans le Système Solaire, des plus primitifs aux plus différenciés, permettent de répondre à ces questions encore sans réponses. La recherche et l'étude de la matière organique sont plus que jamais au cœur des priorités scientifiques des agences spatiales et influencent la sélection de missions et d'instruments à embarquer pour répondre au mieux à ces objectifs scientifiques. La spectrométrie de masse a montré un fort intérêt dans la détection et l'identification de composés d'intérêt exobiologique. La partie suivante revient donc sur la définition même de cette technique d'analyse et des exemples de spectromètres de masse spatiaux, appliqués à l'étude de Titan, seront proposés pour illustrer les atouts majeurs de cette technique.

2 La spectrométrie de masse comme outil d'analyse de la matière organique en mission spatiale

1- Définition d'un spectromètre de masse

Commençons par la définition même d'un spectromètre de masse. Ce type d'instrument permet de déterminer les masses des molécules présentes dans un milieu donné. Plus exactement, il sépare les ions, c'est-à-dire les particules chargées, en fonction de leur rapport masse sur charge *m/z*. Il est alors possible de caractériser la composition chimique d'un environnement.

Figure 1-4 : Schéma des trois éléments principaux d'un spectromètre de masse. Les entrées et les sorties de chacun de ces éléments sont indiqués dans les flèches rouges.

Comme illustré en Figure 1-4, un spectromètre de masse se compose de trois parties principales : une source d'ions, un analyseur en masse et un détecteur. La source d'ions permet la production des particules chargées à partir d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. De nombreuses sources d'ions existent et l'utilisation particulière de l'une d'entre elles est essentiellement dépendante de l'état initial de l'échantillon d'intérêt mais aussi de l'étude en elle-même, prenant en compte par exemple la gamme de masse sur laquelle on souhaite se focaliser ou encore l'étude d'éventuels fragments produits par l'ionisation. Les ions sont ensuite dirigés vers l'analyseur en masse, cœur du spectromètre de masse. Il se base sur l'utilisation du champ magnétique et/ou électrique pour séparer les ions selon leur rapport *m/z* en fonction de principes physiques tels que l'énergie cinétique, la cohérence des trajectoires, la fréquence orbitale ou encore la vitesse. Du fait des nombreux principes physiques pouvant être utilisés, différents types d'analyseurs en masse ont été développés. Plusieurs combinaisons source d'ions/analyseur en masse sont donc possibles, aboutissant chacunes à une technique de spectrométrie de masse présentant des performances analytiques spécifiques. Le courant ionique généré, dépendant de l'analyseur en masse utilisé, est amplifié et mesuré par un détecteur permettant l'obtention d'un spectre de masse après un traitement approprié. Les détecteurs peuvent se classer en deux grandes familles : les détecteurs destructifs, nécessitant la destruction des ions détectés pour enregistrer le signal, et les détecteurs non destructifs, pour lesquels les ions sont gardés intacts durant la détection.

Les performances analytiques d'un spectromètre de masse se définissent selon plusieurs critères :

- ***La résolution en masse***, c'est-à-dire la capacité à séparer deux pics, présentant un rapport *m/z* très proche. La résolution R se calcule par le rapport :

  $$R = \frac{m}{\Delta m} \qquad \text{(Equation 1-1)}$$

  Avec m la masse maximum du pic et $\Delta \mathrm{m}$ la largeur du pic, calculée soit à la mi-hauteur du pic (FWHM, pour Full Width at Half Maximum) soit dans le pied du pic (à 10 ou 1 % de la hauteur du pic). Selon le type d'analyseur en masse et son fonctionnement, la résolution en masse est différente, comme illustré en Figure 1-5. Sur cette figure, la résolution en masse augmente de gauche à droite. En effet, sur le spectre de gauche, nous observons un seul et unique pic, large, à un rapport *m/z* nominal de 262. Sur le spectre du milieu et à la même masse nominale que sur le spectre précédent, trois pics se distinguent les uns des autres. La caractérisation des éléments chimiques présents est plus précise. Nous constatons également un affinement des pics observés. Enfin, le spectre de droite nous permet de visualiser à nouveau les trois pics à *m/z* nominal 262, mais avec des pics bien plus fins déterminant ainsi une masse très précise. D'autres pics, à plus faible intensité, sont également visibles. L'ensemble de ces pics observés sur le spectre de droite est englobé sous un seul et même pic sur le spectre de gauche, bien qu'il s'agisse du même composé sur les trois spectres de masse. La capacité résolutive est donc un paramètre important de séparation des interférences isobariques.

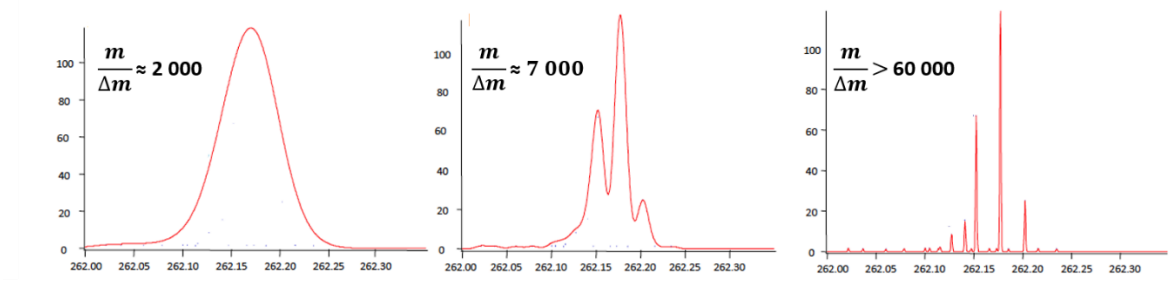


Figure 1-5 : Comparaison de spectres présentant différentes résolution en masse. La résolution en masse est croissante de gauche à droite. Les spectres de masse présentent la même fenêtre de masse, centrée sur m/z nominal 262. Il s'agit d'un composé hypothétique, destiné uniquement à illustrer l'intérêt de la résolution en masse (crédit Roland Thissen)

- ***La précision en masse***, définie comme l'écart à la valeur exacte de la masse mesurée et par extension la capacité à identifier la formule brute de la molécule étudiée. Elle est généralement exprimée en ppm (partie par million). Plus la précision en masse est bonne, plus le nombre de formules brutes possibles pour un pic est restreint. Une précision en masse de quelques ppm est nécessaire pour assurer une identification correcte. La précision en masse est fortement liée à la résolution en masse. Une stabilité de l'instrument est également nécessaire pour éviter une éventuelle dérive en masse.

- ***La sensibilité***, qui est la capacité de l'instrument à détecter des espèces chimiques à faible concentration induisant un faible nombre d'ions envoyés dans la cellule analytique. Si la sensibilité est trop faible, certaines espèces présentes dans l'échantillon ne seront pas détectées dans le spectre de masse. Ce critère analytique est également dépendant de la qualité du rapport signal sur bruit (SNR).

- ***La dynamique***, soit le rapport entre le pic présentant l'intensité la plus faible et celui présentant l'intensité la plus forte. Plus ce rapport d'intensité est grand (plusieurs ordres de grandeur) plus la dynamique est bonne et permet au spectre d'être le plus représentatif de l'échantillon étudié.

- ***La gamme de masse étudiée***, c'est-à-dire la gamme comprise entre la masse minimale et la masse maximale détectées par l'analyseur. Cette gamme peut être faible, mais avec des performances analytiques constantes sur toute sa longueur, ou bien plus étendue, mais dans laquelle les performances analytiques ne sont optimales que sur une gamme plus réduite.

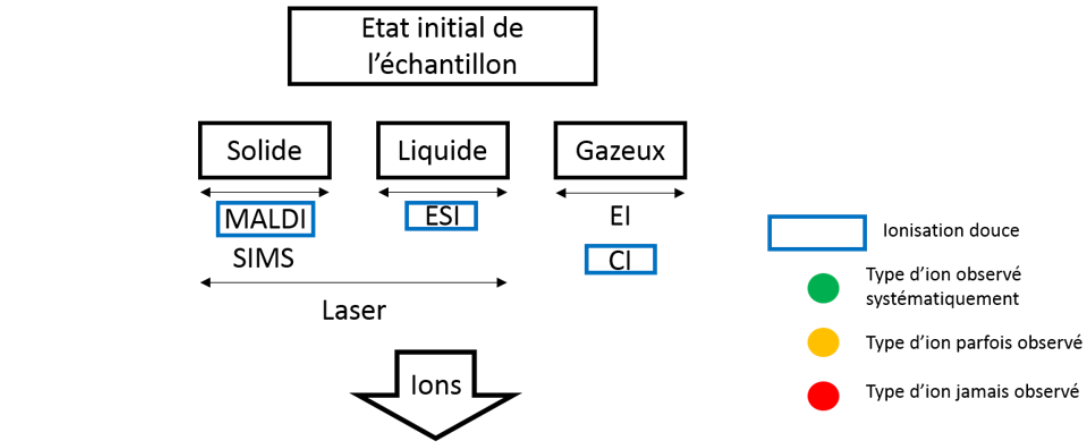
- ***La quantification***, définie comme la capacité à conserver l'information quantitative : par exemple les concentrations de diverses espèces étudiées dans un mélange. Un instrument performant quantitativement permet également une étude fiable des abondances isotopiques, à la condition d'une résolution en masse et précision en masse suffisantes.

Ces critères analytiques décrivent la performance et la fiabilité d'un spectromètre de masse. Ils justifient également l'emploi d'un analyseur en particulier pour chaque application envisagée. Ils ne sont néanmoins pas complètement indépendant les uns des autres. Une bonne résolution en masse est nécessaire, tout comme une bonne précision en masse, pour que les autres critères soient pertinents. Un spectromètre de masse doit cependant présenter les performances les plus optimales possibles pour chacun de ces critères, pour permettre une analyse chimique approfondie.

2- **Diversité de cette technique d'analyse**

Une description synthétique des techniques les plus couramment employées est proposée dans l'Annexe B. Ces concepts ne sont volontairement pas décrits dans le détail. Cet état de l'art en termes de sources d'ions et d'analyseurs a pour but de démontrer la grande diversité de la spectrométrie de masse. Ces définitions suivent également une approche historique, chacune d'entre elle étant présentée chronologiquement en fonction de la date d'invention du concept en question.

Le schéma proposé en Figure 1-6 reprend les divers concepts présentés dans l'Annexe B. L'objectif de cette représentation est d'illustrer de façon synthétique les caractéristiques majeures de chacune de ces techniques. L'organisation du schéma suit la logique d'un instrument de spectrométrie de masse, de l'échantillon à analyser jusqu'à son analyse en masse. L'état initial de l'échantillon conditionne la source d'ions qu'il est possible d'utiliser. Aujourd'hui, de nombreuses évolutions des différentes techniques d'ionisation existent mais leurs utilisations les plus habituelles sont présentées ici. Par exemple, la technique d'ionisation laser nécessite le plus souvent un échantillon solide, possiblement liquide. Utilisée en post-ionisation, cette technique peut également permettre l'ionisation de gaz. Parmi ces techniques, nous distinguons une ionisation douce (techniques encadrées en bleu : MALDI (Ionisation par Désorption Laser Assistée par Matrice), électro-nébulisation et ionisation chimique) d'une ionisation forte (ici : SIMS (Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire), laser et impact électronique). Le type d'ionisation peut par exemple influer sur les ions produits. Les ionisations fortes, plus destructives, vont avoir tendance à produire plus de fragments. Ces derniers découlent généralement de la fragmentation de l'ion moléculaire parent. Cet ion parent est observé pour la plupart des techniques. En impact (ou ionisation) électronique (EI pour Electron Impact), il peut présenter une intensité plutôt faible et être parfois complètement absent du spectre, du fait des nombreux fragments produits. La grande reproductibilité associée à cette source d'ions permet de les considérer comme des empreintes spectrales d'une grande utilité dans l'identification des composés.



		Technique					
		EI	CI	ESI	MALDI	SIMS	Laser
Types d'ions produits	Ion moléculaire	🟡	🟢	🟢	🟢	🟢	🟢
	Fragments	🟢	🟡	🟡	🟡	🟢	🟢
	Multi chargés	🟡	🟡	🟢	🟡	🟡	🟡
	Positifs	🟢	🟢	🟢	🟢	🟢	🟢
	Négatifs	🔴	🟢	🟢	🟢	🟢	🟢

		Technique					
		Secteur magnétique	Temps de vol	Quadripôle	FT-ICR	Orbitrap	Piège à ions
Performances analytiques	Résolution en masse	🟡	🟡	🔴	🟢	🟢	🔴
	Précision en masse	🟡	🟡	🔴	🟢	🟢	🔴
	Gamme de masse	🟡	🟢	🟡	🟡	🟡	🟡
	Analyses quantitatives	🟢	🟡	🟢	🟡	🟡	🟡
	Vitesse de balayage	🔴	🟢	🟡	🟡	🟡	🟡

🟢 Atout analytique majeur 🟡 Performance moyenne/bonne 🔴 Limite

Figure 1-6 : Schéma récapitulatif des caractéristiques principales de certaines techniques d'ionisation et d'analyse en masse. Ces techniques sont définies dans l'Annexe B. Le code couleur spécifique à chaque tableau est explicité dans le corps du texte et en légende sur la figure. Les abréviations des sources d'ions se définissent de la façon suivante : Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI), Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), électro-nébulisation (ESI), impact électronique (EI) et ionisation chimique (CI). La liste des techniques présentées est non-exhaustive.

L'impact électronique ne permet en revanche l'étude que d'ions positifs. Le code couleur associé à ce tableau est indiqué dans la légende de la figure. Le vert signifie que le type d'ion considéré est systématiquement observé. Le jaune indique que le type d'ion peut être observé, sans pour autant que sa détection soit systématique. Le rouge démontre d'une absence de détection du type d'ion considéré. Il faut noter néanmoins que les types d'ions détectés sont très dépendant des conditions d'utilisation de la source d'ions (par exemple, l'énergie d'ionisation pour l'impact électronique, la

densité du faisceau d'ions primaires pour la technique SIMS ou encore l'énergie du faisceau laser ainsi que le régime utilisé, ablation ou désorption).

La source d'ionisation est ainsi sélectionnée en fonction de l'état initial de l'échantillon d'intérêt mais aussi du type d'ions que l'on cherche à obtenir, en fonction de la problématique de l'étude. Le couplage avec l'analyseur en masse va ensuite conditionner l'analyse plus ou moins poussée du spectre de masse, du fait des performances de l'analyseur utilisé. Les performances analytiques énoncées précédemment se retrouvent dans ce deuxième tableau. Le code couleur appliqué suit la même logique que pour le premier tableau. Le vert désigne les atouts majeurs spécifiques à chaque analyseur et le rouge leurs limites éventuelles. Le jaune indique une performance que l'on peut estimer de moyenne à bonne. Il ne s'agit pas du « point fort » de la technique d'analyse en masse considérée. Ce code « jaune » pourrait être un dégradé de vert ou de rouge, mais n'est pas précisé plus en détail ici.

Parmi les analyseurs proposés dans ce tableau, le secteur magnétique, le temps de vol et le quadripôle ont déjà plusieurs équivalents spatiaux. On constate cependant que pour ces trois techniques, la résolution en masse ne fait pas partie de leurs performances les plus optimales. Ceci représente une limite, qui sera notamment illustrée par les spectromètres de masse spatiaux présentés dans la partie suivante. La résolution en masse va en effet mener à une identification moléculaire précise et notamment à la séparation de composés présents à une même masse nominale. Les deux techniques présentant (en laboratoire) un pouvoir résolutif optimal sont la FT-ICR et l'Orbitrap (respectivement de l'ordre de la dizaine de millions et de la centaine de milliers), avec lequel les autres techniques d'analyse en masse ne peuvent rivaliser. A ce jour, toutes deux n'ont pas d'équivalents spatiaux mais un développement est entrepris pour la spatialisation de l'Orbitrap. C'est sur ce développement que se construit l'organisation de cette thèse et dans lequel les différents résultats présentés tout au long de ce manuscrit s'inscrivent.

Ce tableau récapitulatif tend à montrer la grande diversité des différentes combinaisons possibles définissant une technique de spectrométrie de masse spécifique. Certaines combinaisons sont couramment utilisées en laboratoire comme le TOF-SIMS ou l'ESI-Orbitrap mais cette diversité se retrouve également dans le domaine du spatial où une combinaison particulière tend à répondre à des objectifs scientifiques précis. Du point de vue des sources d'ions, l'impact électronique, la technique SIMS et l'ionisation laser ont déjà été spatialisés. Un couplage avec un chromatographe en phase gazeuse (GC pour Gas Chromatograph) est également une façon de procéder très répandue pour une configuration spatiale de ces instruments et a d'ailleurs été utilisée très tôt dans l'exploration spatiale.

3- **Spectrométrie de masse & exploration spatiale**

Nous sommes le 20 juillet 1976 et Viking devient la première sonde spatiale à se poser à la surface de Mars. A son bord, des instruments permettent d'effectuer les premières analyses *in situ* de l'environnement martien ainsi que d'en obtenir les premières photos, relayées par la presse comme l'illustre la Une du New York Times du 21 juillet 1976 présentée en Figure 1-7. Parmi ces instruments,

on trouve l'un des premiers spectromètres de masse embarqués dans le but de caractériser un environnement planétaire autre que celui de la Terre. Il s'agit d'un GC-MS (Gas Chromatograph Mass Spectrometer) soit le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse avec un spectromètre de masse. L'analyseur en masse, un secteur magnétique double focalisation utilisant donc le champ magnétique et le champ électrique, fait ses premières mesures dans l'atmosphère et sur le sol martien, 46 ans après son invention en laboratoire.

Figure 1-7 : Une du journal The New York Times du 21 juillet 1976, présentant les premières photos de la surface de Mars reçues de la sonde spatiale Viking.

Cet instrument étudie une gamme de masse allant de *m/z* 12 à *m/z* 200 (Anderson et al., 1972). Il permet notamment de préciser la composition de l'atmosphère de Mars en mettant en évidence la présence de certains composés pour la première fois tels que le diazote, l'argon, le néon et le krypton. Leur concentration dans l'atmosphère est établie ainsi que certains rapports isotopiques (Owen Tobias et al., 1977). La configuration utilisée ne permet pas la détection de molécules organiques.

Suite aux analyses du GC-MS de la sonde Viking, l'exploration spatiale se poursuit et de nouvelles sondes, embarquant au moins un spectromètre de masse à leur bord, partent à la découverte d'autres objets du Système Solaire tels que Vénus, les comètes de Halley et Hale-Bopp, ou encore Jupiter. La section suivante a pour but de se focaliser sur les spectromètres de masse embarqués à bord de la mission Cassini-Huygens dont l'arrivée en 2004 dans le système de Saturne a permis d'extraordinaires découvertes et avancées dans la compréhension de la célèbre planète aux anneaux et de ses lunes. Je m'attacherai ici particulièrement aux mesures liées à Titan, le plus gros satellite de Saturne et deuxième plus grande lune du Système Solaire.

a) Généralités sur la mission Cassini-Huygens

L'orbiteur de cette mission porte le nom de Cassini, en référence à l'astronome italien Giovanni Domenico Cassini dont les travaux ont notamment porté sur les anneaux de Saturne et qui a également permis la découverte de plusieurs de ses satellites entre les années 1671 et 1684. Cet orbiteur transporte, en plus de ses 12 instruments, un petit passager de 350 kg nommé Huygens, en hommage cette fois-ci à l'astronome néerlandais Christiaan Huygens qui découvre Titan en 1655. Ce module Huygens est un atterrisseur qui, après s'être détaché de l'orbiteur Cassini, descend dans l'atmosphère de Titan le 14 janvier 2005. Des mesures sont effectuées par les 6 instruments présents à son bord durant les deux heures et vingt-sept minutes que dure la descente dans l'atmosphère et transmet des données à Cassini encore soixante-douze minutes après s'être posé à la surface du satellite.

Cette mission montre une forte collaboration entre la NASA, l'ESA et l'Agence Spatiale Italienne. La durée initiale de la mission pour l'orbiteur Cassini est de 4 ans. Une première extension de la mission, appelée Equinoxe, est planifiée, la prolongeant alors de 2 ans. Une deuxième extension de la mission est finalement décidée, la prolongeant cette fois-ci de 7 ans. Elle porte le nom de Solstice. La mission prend fin le 15 septembre 2017, par le Grand Finale, durant lequel la sonde Cassini plonge dans l'atmosphère de Saturne dans le but de protéger les lunes présentant un intérêt exobiologique de toute forme de contamination.

b) Un quadripôle à la découverte de Titan

L'étude de Titan a commencé bien avant la mission Cassini-Huygens, basée sur les observations faites lors des survols des sondes Pioneer, Voyager I et II ainsi que par des observations télescopes depuis le sol et plus tardivement grâce aux télescopes spatiaux. Dès 1944, Kuiper met en évidence la présence de méthane dans l'atmosphère de cette lune (Kuiper, 1944) par des analyses spectroscopiques. La présence de diazote est par la suite certifiée par les observations de Voyager (Broadfoot et al., 1981) tout comme la présence d'hydrocarbures et de nitriles (Hanel et al., 1981; Kunde et al., 1981; Maguire et al., 1981). Au vu des espèces détectées, une forte chimie organique est ainsi attendue. Titan devient ainsi un objet très intéressant, exobiologi-quement parlant.

La présence d'aérosols organiques est suspectée, notamment par Carl Sagan, dès les années 1970. Ces aérosols se définissent comme des composés organiques complexes et lourds formant des particules solides en suspension dans l'atmosphère de Titan.

Ce sont ces aérosols qui donnent cette allure de boule orangée à Titan (Figure 1-8), depuis l'espace et depuis la Terre, cachant sa surface en lumière visible. Ces particules solides s'organisent en couches, présentes à différentes altitudes dans l'atmosphère de Titan et notamment mises en évidence par des processus d'occultation. Les données *in situ* provenant de la mission Cassini-Huygens, et notamment par le spectromètre de masse INMS (Ion Neutral Mass Spectrometer) présent sur l'orbiteur, deviennent une source d'information sans précédent.

Figure 1-8 : Titan par Cassini-Huygens en lumière visible (crédit : NASA/JPL- Caltech)

Comme son nom l'indique, l'instrument INMS a été conçu pour l'étude des ions et des molécules neutres. C'est un héritage d'un instrument appelé NGIMS (Neutral Gas and Ion Mass Spectrometer) initialement proposé pour un autre projet de mission (CRAFT, pour Comet Rendez-vous Asteroid Flyby) dont l'objectif était d'être placé en orbite autour d'une comète, lors de sa phase passive et d'étudier son activité à l'approche du Soleil. Ce projet est finalement abandonné pour des raisons budgétaires et au profit du développement de la mission Cassini-Huygens. Concernant l'étude de Titan, INMS avait plusieurs objectifs dont la détermination de la composition et des concentrations des espèces chimiques présentes dans l'ionosphère (Waite et al., 2004). Les survols se sont effectués effectivement à une altitude de 900-1000 km, où s'initie la photochimie des deux composés majoritaires : le diazote et le méthane. L'interaction entre la haute atmosphère de Titan et le plasma de la magnétosphère de Saturne a également été étudiée, notamment en multipliant les acquisitions à différentes altitudes et différents endroits. D'une façon plus générale, les données obtenues avaient pour but de permettre la caractérisation de la chimie organique se déroulant dans l'épaisse atmosphère de Titan et de comprendre les mécanismes aboutissant à la formation des aérosols. Au total, 127 survols de Titan par l'orbiteur Cassini ont été effectués.

INMS est un instrument de 10,29 kg. Il a été développé par le Goddard Space Flight Center et l'université du Maryland (Space Physics Research Laboratory). Il permet ainsi l'étude des espèces neutres et des ions possédant une énergie inférieure à 100 eV. Le schéma de principe de cet instrument est présenté en Figure 1-9. La combinaison source d'ions et analyseur en masse appliquée ici est l'impact électronique couplé à un quadripôle. Deux sources d'ions sont néanmoins utilisées permettant l'échantillonnage des neutres et des ions. Elles sont nommées « source fermée » et « source ouverte ». La première est notamment utilisée pour échantillonner les composés principaux neutres tels que N_2 et CH_4 tandis que la deuxième est dédiée aux radicaux (l'atome d'azote par

exemple) et aux ions. Les deux sources utilisent ensuite une ionisation par impact électronique s'effectuant à 25 ou 70 eV (pour la source ouverte) et 27 ou 71 eV (pour la source fermée). L'utilisation de deux énergies distinctes permet de différencier deux composés situés à la même masse nominale. D'un point de vue analytique c'est en effet une limitation importante. Nous pouvons prendre l'exemple de deux composés détectés dans l'atmosphère de Titan, N_2 et C_2H_4, se partagant la même masse nominale à *m/z* 28. La concentration du diazote étant majoritaire sur celle de l'éthylène, celui-ci est alors occulté par le pic relatif à N_2. Les énergies d'ionisation étant différentes d'un composé à l'autre, une ionisation par impact électronique à 25 ou à 70 eV aboutit à des spectres de masse différents permettant de détecter l'un ou l'autre de ces composés.

Initialement, la gamme de masse prévue allait de 1 à 66 unités de masse (u). Celle-ci a finalement été étendue à 99 u pour permettre la détection d'hydrocarbures plus lourds que 66 u et notamment rechercher la présence de benzène (C_6H_6) présent à *m/z* nominal de 78. La présence de cet élément peut en effet être un bon indicateur de la formation possible de HAP (pour rappel, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ne pouvant être observés directement par INMS du fait de la limite supérieure de la gamme de masse à 99 u. La gamme de masse permet néanmoins l'étude de l'hydrogène (masse nominale de 1 u), du diazote (28 u) et du méthane (16 u), entre autres composés.

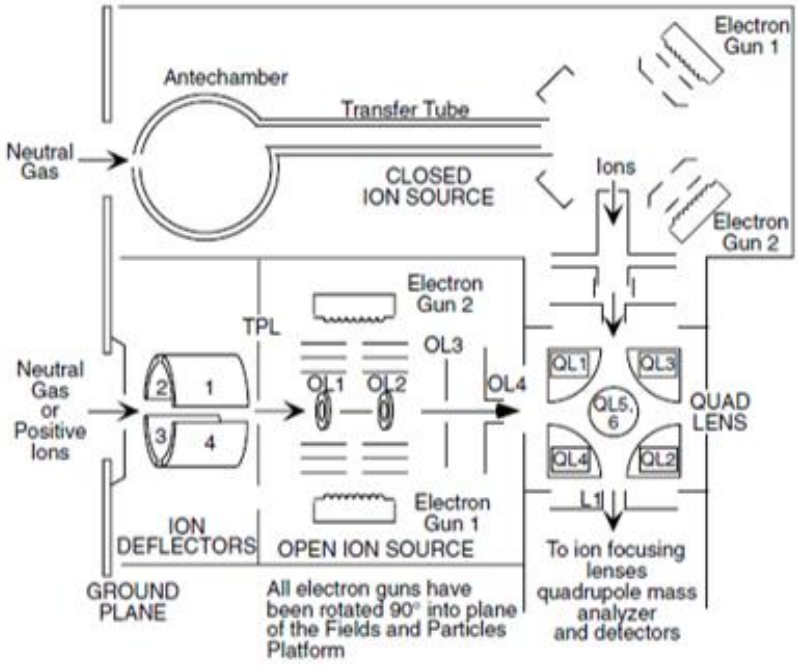


Figure 1-9 : Schéma de principe de l'instrument INMS, présent à bord de l'orbiteur Cassini, tiré de Waite et al., 2004.

La résolution en masse obtenue m/Δm est de 100, à 10 % de la hauteur du pic. Cette résolution est valable pour toute la gamme de masse étudiée, après application d'un facteur correctif lié aux tensions appliquées sur les électrodes du quadripôle. Les deux spectres de masse de la Figure 1-10 sont des résultats obtenus par INMS et publiés par Waite et al., 2007. Le spectre du haut correspond à l'analyse en ions positifs tandis que le spectre du bas correspond aux particules neutres. Malgré une résolution en masse insuffisante, des identifications ont pu être proposées basées sur de la modélisation

chimique et montrant un schéma de croissance polymérique des composés observés dans la haute atmosphère de Titan (Vuitton et al., 2007; Westlake J. H. et al., 2014).

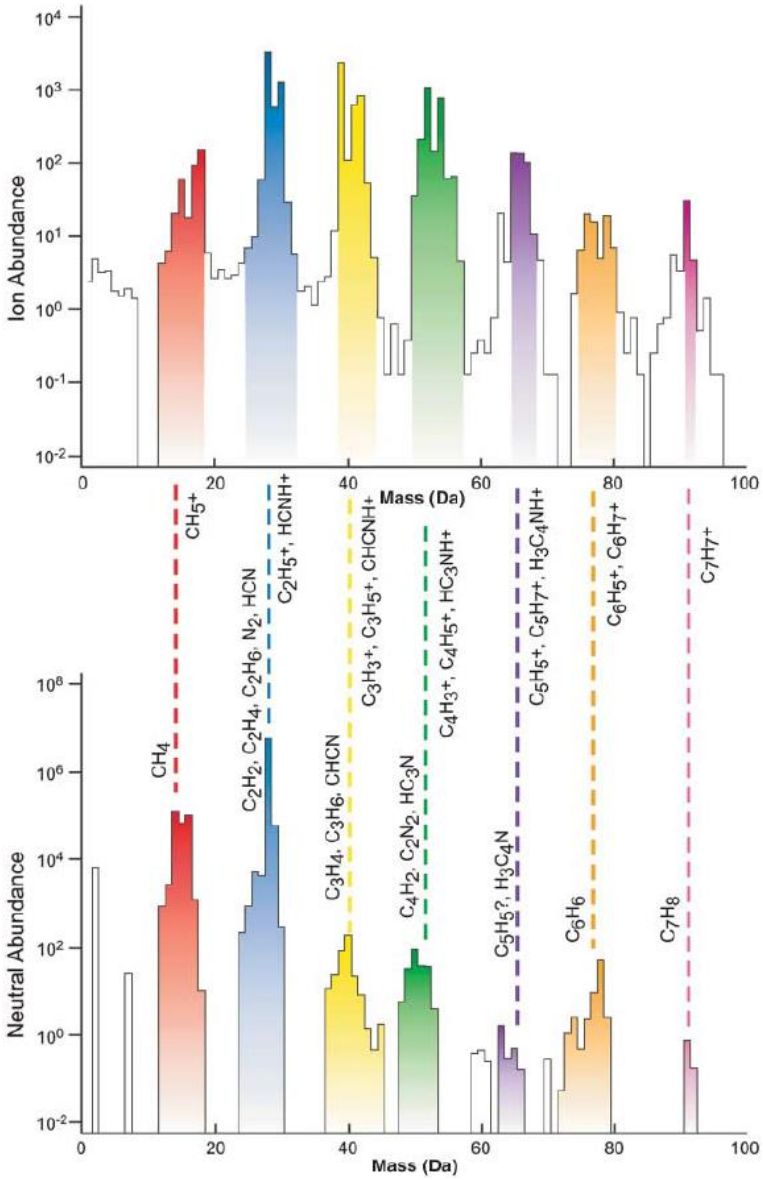


Figure 1-10 : Spectres de masse des neutres (spectre du bas) et des ions positifs (spectre du haut) dans la gamme de masse 1 à 99 u, par l'instrument INMS (Waite et al., 2007).

Nous retrouvons les deux constituants majeurs, N_2 et CH_4 ainsi que des chaines d'hydrocarbures, le nombre de carbone augmentant avec la masse des molécules étudiées. Des composés azotés sont également supposés tels que HCN, CHCN ou encore HC_3NH^+. Nombre de composés détectés par Voyager ou déduits des observations depuis le sol se trouvent confirmés par ces résultats. Ces résultats démontrent que la haute atmosphère de Titan se caractérise par une forte chimie organique, couplant des processus ions-neutres. Ces analyses proposent également un début d'explication concernant la formation des aérosols. L'ionisation des deux composés majoritaires (diazote et méthane) dans la haute atmosphère de Titan initie en effet la formation de composés organiques de plus en plus complexes. La présence du benzène est notamment démontrée. Pour tenter de détecter la présence

des HAP (supposé par la détection du benzène) ou, du moins, de molécules plus élevées que 100 u (limite supérieure en gamme de masse de l'instrument INMS), des mesures avec un autre instrument initialement non dédié à des mesures de spectrométrie de masse ont été effectuées. L'instrument en question se nomme CAPS (CAssini Plasma Spectrometer).

c) Des détections inattendues permises par CAPS

En complément des données INMS, des mesures ont ainsi été réalisées avec l'expérience CAPS. Développé initialement pour présenter une bonne résolution en énergie, il était dédié à des études plasma. CAPS a finalement été utilisé pour dériver des spectres de masse. Cette expérience est composée de trois instruments : IMS (Ion Mass Spectrometer), IBS (Ion Beam Spectrometer) et ELS (ELectron Spectrometer) et est décrite dans Young et al., 2004. La résolution en masse est de ce fait très basse (m/Δm ≈ 8) mais a permis des détections inattendues de particules organiques chargées positivement allant jusqu'à plusieurs centaines d'unités de masse mais également la surprenante détection d'ions négatifs pouvant aller jusqu'à plusieurs milliers d'unité de masse, comme illustré sur la Figure 1-11.

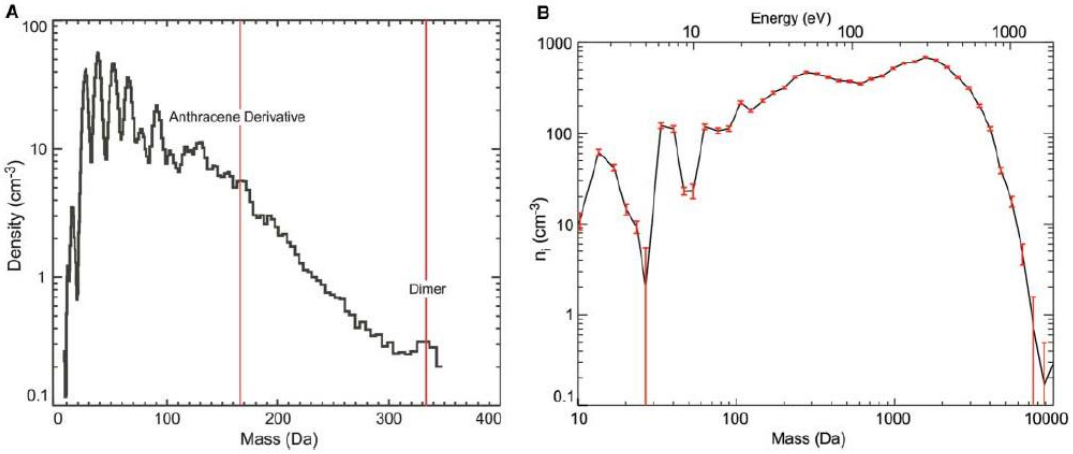


Figure 1-11 : Spectres de masse et d'énergie par CAPS-IBS (à gauche) représentant les ions positifs et par CAPS-ELS (à droite) représentant les ions négatifs (Waite et al., 2007).

Sur le spectre de gauche, les lignes verticales rouges indiquent les positions respectives de l'anthracène (*m/z* 170) et du dimère d'anthracène (*m/z* 340) dont la présence est seulement supposée, du fait de la basse résolution du spectre de masse. Ces deux composés, appartenant à la famille des HAP pourraient ainsi confirmer la complexification supposée des composés formés à plus haute altitude. Le spectre de droite rend compte de la très faible résolution de cet instrument pour l'analyse en masse. Cependant, même sans mener à des identifications précises, ces détections mettent en évidence la détection d'ions négatifs très lourds. Ces ions négatifs semblent donc montrer un rôle très important dans la chimie de Titan et notamment dans la formation des aérosols.

Les processus de formation ne sont encore pas complètement compris ni contraints. Les mesures *in situ* d'INMS couplées à celles de CAPS ont cependant apporté des informations extrêmement importantes sur les mécanismes de formation et de croissance des aérosols de Titan.

d) Le GC-MS à bord du module Huygens

L'instrument INMS étant présent sur l'orbiteur, il a ainsi opéré durant les survols de Titan, sondant la haute atmosphère du satellite. Un autre spectromètre de masse est rattaché au module Huygens et a ainsi effectué des mesures durant la descente du module dans l'atmosphère (à partir de 146 km d'altitude) mais également à la surface de Titan. Il s'agit à nouveau d'un quadripôle, couplé cette fois avec un GC. Durant la descente, 5634 spectres de masse ont été enregistrés et transmis. A la surface, 2692 spectres de masse ont été obtenus. Comme l'illustre la Figure 1-12, Huygens a également permis de dévoiler la surface de Titan grâce à l'instrument DISR (Descent Imager/ Spectral Radiometer). Cette photo est une reconstitution des clichés pris par DISR à différentes altitudes, durant la descente de Huygens. L'instrumentation radar présente à bord de l'orbiteur permet également de percer la brume obscurcissant la surface de cette lune. Le relief de Titan est démasqué : des dunes, des volcans, des lacs et des rivières sont observés.

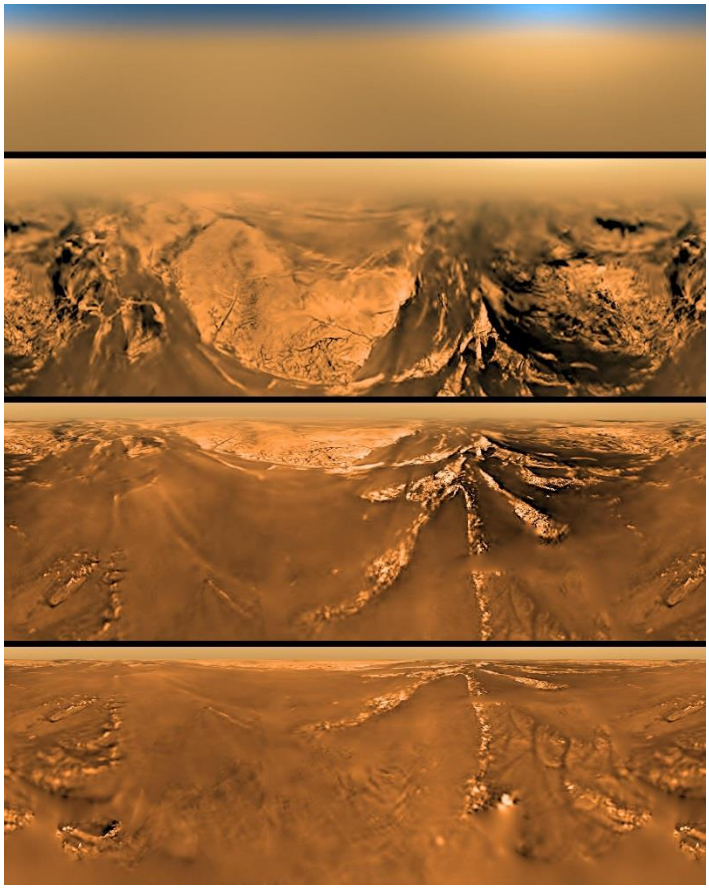


Figure 1-12 : Reconstitution des images prises par l'instrument DISR, à bord du module Huygens, durant la descente dans l'atmosphère de Titan (crédit : ESA)

Revenons au GC-MS. Les objectifs scientifiques auxquels devait répondre ce spectromètre étaient nombreux. Tout d'abord, il devait caractériser l'atmosphère et la surface, en termes de composition mais également d'abondance, dans la gamme de masse analysée soit de 2 à 141 u. Il devait aussi contraindre l'origine de l'atmosphère, par l'étude de l'argon primordial et radiogénique. La caractérisation des rapports isotopiques des éléments majeurs, ou encore la distribution verticale de certains composés, faisaient également partie de ses objectifs. Enfin, dans le cas d'étude qui nous intéresse ici, l'abondance des composés organiques et leurs variations en fonction de l'altitude, devaient être caractérisées (Niemann et al., 2002).

Le schéma de principe du GC-MS est présenté en Figure 1-13 et est tiré de Niemann H. B. et al., 2010. Le GC est composé de trois colonnes chromatographiques. Une première colonne est principalement destinée à séparer CO et N_2. Une deuxième sépare les nitriles et d'autres composés organiques possédant jusqu'à trois atomes de carbone. Enfin une troisième colonne est dédiée à la séparation des hydrocarbures saturés composés de trois à huit atomes de carbone et les nitriles et hydrocarbures insaturés composés jusqu'à quatre atomes de carbone. Comme précisé, l'analyseur en masse est un quadripôle. Celui-ci est couplé à cinq sources d'ions d'impact électronique. Chaque colonne chromatographique est ainsi liée à une source d'ions. Les deux autres sources restantes sont couplées (i) à un autre instrument : l'ACP (Aerosol Collector Pyrolyser) et (ii) un système d'échantillonnage direct des composés gazeux de l'atmosphère. De la même façon que pour INMS, les sources d'impact électronique présentent deux énergies d'ionisation : 25 et 70 eV.

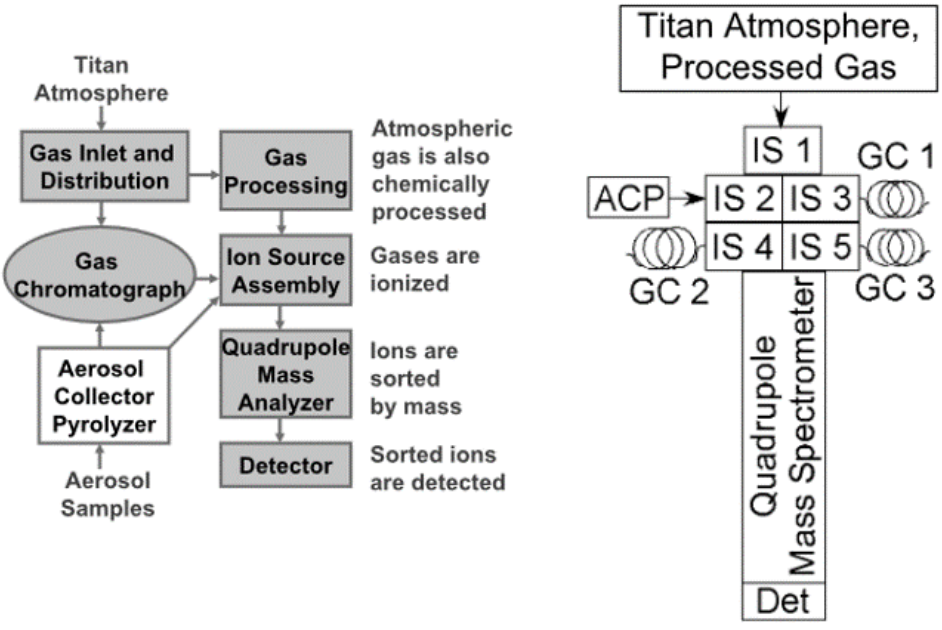


Figure 1-13 : Schéma de principe du GC-MS embarqué sur le module Huygens et son assemblage (Niemann H. B. et al., 2010; Niemann et al., 2002)

Le module Huygens et ses instruments ont survécu à la descente et à l'impact lors de l'arrivée au sol. On note cependant qu'une des cinq sources d'ions (IS5) n'a pas fonctionné et qu'une colonne chromatographique a ainsi été perdue. Il s'agissait de la colonne permettant de séparer CO et N_2 (Niemann et al., 2005).

De nombreux résultats ont ainsi pu être tirés des données reçues. Je m'attache ici à décrire seulement ceux relatifs à l'étude des composés organiques. Un exemple des résultats obtenus est présenté en Figure 1-14, montrant trois spectres de masse à trois altitudes différentes : à 130-120 km, à 20-10 km et la surface. La résolution en masse de ce spectromètre est proche de celle d'INMS (m/Δm = 100) permettant l'observation d'un pic par unité de masse.

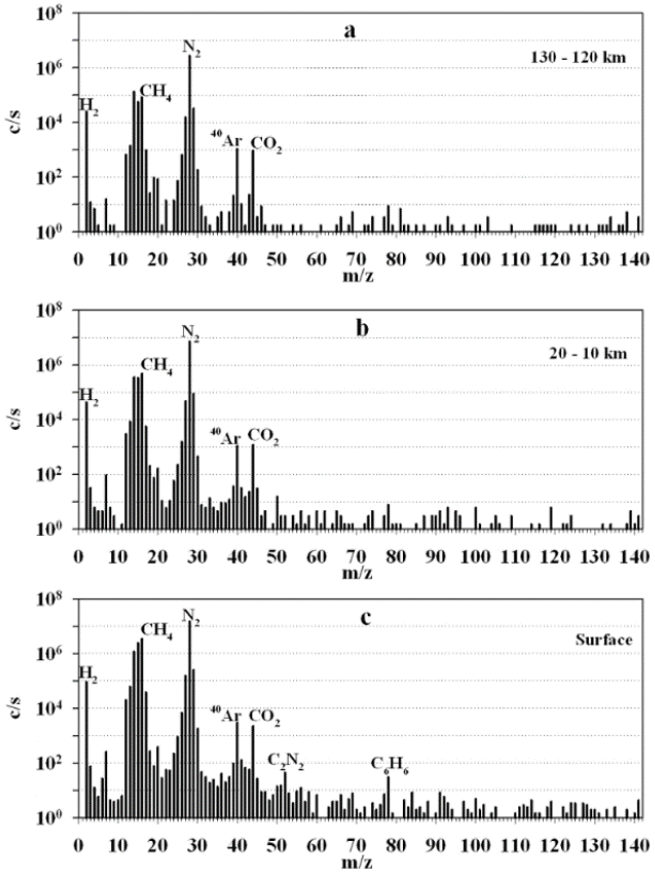


Figure 1-14 : Spectres de masse obtenus par le GC-MS présent à bord du module Huygens. Les données ont été acquises durant la descente, à partir de 146 km d'altitude jusqu'à la surface. Chaque spectre de masse représente une gamme d'altitude différente (130-120 km ; 20-10 km ; surface) Niemann et al 2005.

Nous constatons que le diazote, le méthane, le dihydrogène, l'argon et le dioxyde de carbone ont été détectés depuis la basse atmosphère jusqu'au sol. A la surface, des composés organiques tels que le méthane, mais aussi des composés formés par photochimie à plus haute altitude l'éthane, l'acétylène, le cyanogène et le dioxyde de carbone ont été observés au niveau de la surface. La présence de benzène est également suspectée mais son abondance reste trop faible pour être formellement identifié. D'une manière générale, les traces de composés organiques et notamment des composés organiques lourds montrent une abondance trop faible pour permettre leur détection par le GC-MS. De plus, les concentrations mesurées de méthane entre la basse stratosphère (entre 139 et 75 km d'altitude) et la proche surface (6,7 km d'altitude) montre un enrichissement de ce composé dans la troposphère. Le GC-MS a également mis en évidence une augmentation du méthane après l'atterrissage de Huygens, indiquant des précipitations récentes de méthane, évaporées par la chaleur dégagée par l'atterrisseur.

Des retraitements des données acquises par le GC-MS sont actuellement entrepris (T. Gautier, communication personnelle). Ceux-ci ont pour but l'étude des composés minoritaires et notamment des traces de composés organiques présents dans les spectres du GC-MS, dont la quantification n'a à ce jour pas encore été effectuée. La faible résolution en masse de ce spectromètre de masse ainsi que la forte fragmentation provenant de la source d'ions utilisée ont rendu ces études difficiles. Les données sont désormais retravaillées à l'aide de techniques de décomposition et de déconvolution des spectres. Obtenus il y a maintenant plus de 10 ans, les spectres du GC-MS du module Huygens continuent de nous livrer les secrets de la surface de Titan.

La spectrométrie de masse présente à bord de la mission Cassini-Huygens a permis d'extraordinaires avancées dans la compréhension de Titan. Les spectromètres embarqués (sur l'orbiteur ou sur l'atterrisseur) ont révélé une chimie organique complexe commençant dans l'ionosphère puis se répercutant dans toute l'atmosphère ainsi qu'à la surface de cette lune. Cette chimie organique était soupçonnée bien avant la mission Cassini-Huygens, depuis les années 1970 notamment par des observations télescopes. Néanmoins, c'est grâce à une mission évoluant dans l'environnement de Saturne et de ses lunes et notamment par l'utilisation de la spectrométrie de masse embarquée, que la caractérisation de cet environnement unique dans le Système Solaire a été possible. L'identification des composés présents ainsi que leur quantification permettent d'établir nombre d'hypothèses pour expliquer les mécanismes chimiques se produisant. Du fait de leurs performances analytiques propres à celles des instruments spatiaux développés dans les années 1990, certaines limites existent. Le travail initié par ces découvertes est considérable et motive aujourd'hui encore de nombreuses équipes à développer de nouveaux concepts destinés à retourner vers Titan, laboratoire naturel unique permettant l'étude des processus chimiques organiques et d'intérêt exobiologique. Les limites de ces instruments démontrent l'intérêt de préparer au spatial de nouvelles techniques de spectrométrie de masse proposant une haute résolution en masse.

3- Le besoin de la spectrométrie de masse à haute résolution pour la future exploration spatiale

La diversité des instruments de spectrométrie de masse n'a cessé de se développer et leurs performances de se décupler, offrant des champs d'étude de plus en plus poussés pour leur utilisation en laboratoire. La diversité des instruments de spectrométrie de masse embarqués l'est tout autant. En général, lorsqu'une de ces spatialisations a fait ses preuves en mission d'exploration planétaire, c'est elle qui est le plus facilement sélectionnable du fait de sa maturité technologique (TRL 9) et de son héritage. Les performances en laboratoire sont à ce jour telles, que l'envie et les besoins se font sentir d'adapter ces nouvelles technologies pour l'exploration spatiale Le début de ce chapitre a montré la complexité technique que représente la spatialisation d'une technique de laboratoire. Un tel développement est entrepris à la condition de présenter un atout majeur pour la caractérisation *in situ* des environnements extraterrestres d'intérêt. La Figure 1-15 en est une parfaite illustration.

Les spectres de masse en bleu représentent des données de vol, acquises par l'instrument CAPS (présenté dans la partie précédente de ce chapitre) à bord de l'orbiteur Cassini. Chacun de ces deux spectres correspond à un survol de Titan par la sonde Cassini et donc une acquisition de données par CAPS. La résolution en masse, déjà discutée précédemment, est faible.

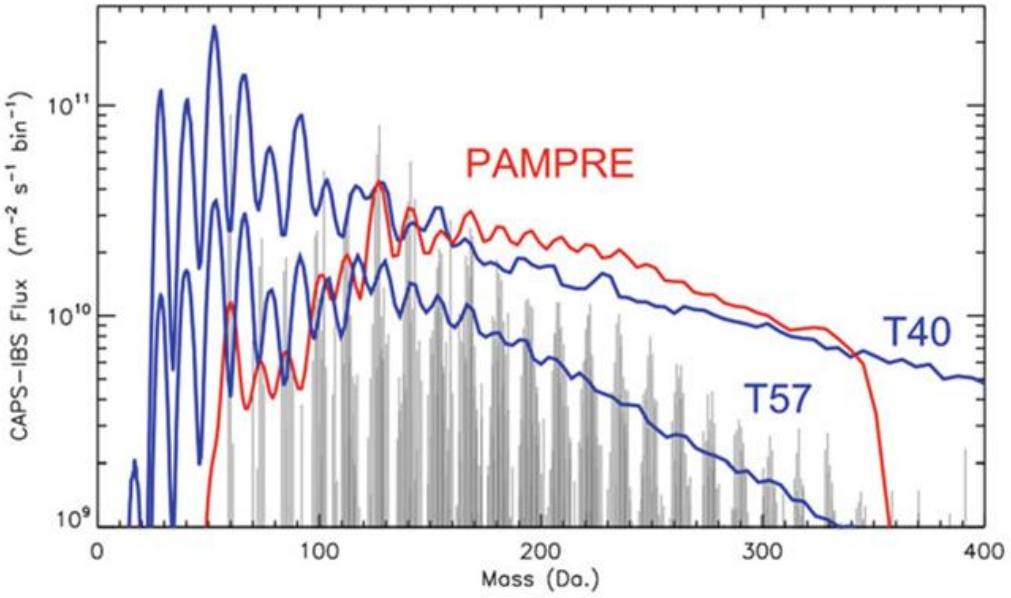


Figure 1-15 : Superposition de trois spectres de masse. Les deux spectres bleus représentent des données réelles acquises par l'instrument CAPS à bord de l'orbiteur Cassini lors de survols de Titan, le spectre rouge représente l'étude d'analogues d'aérosols de Titan en laboratoire mais dont la résolution a été dégradée à la résolution CAPS et le spectre en noir, l'étude de ces mêmes analogues d'aérosols de Titan avec une technique de spectrométrie de masse à haute résolution : l'Orbitrap (Carrasco et al., 2013).

Certaines expériences de laboratoire ont pour but de produire des analogues de composés extraterrestres. Ces synthèses d'analogues existent depuis les années 1980.

C'est le cas notamment pour Titan, pour lequel des analogues de ses aérosols sont produits. Les données de la mission Cassini-Huygens ayant mis en évidence que les aérosols commencent leur formation dans l'ionosphère, le développement d'expériences de laboratoire spécifique à cette couche atmosphérique de haute altitude (≈ 1000 km) s'est accru. L'une de ces expériences est appelée PAMPRE (Szopa et al., 2006), elle a été développée au LATMOS et sera détaillée dans le Chapitre 5. Cette expérience peut ainsi synthétiser des « tholins », nom donné aux analogues d'aérosols de Titan. Ces tholins sont ensuite analysés par différentes techniques, dont des techniques de spectrométrie de masse et notamment des techniques de spectrométrie de masse à haute résolution afin de comprendre, conjointement aux analyses des données de Cassini-Huygens, la formation, la composition et l'évolution des aérosols dans l'atmosphère de Titan. L'analyse de ces tholins est présentée tout d'abord à la même résolution que celle de l'instrument CAPS. Il s'agit du spectre rouge. L'allure du spectre, notamment au niveau de la largeur des pics, est effectivement comparable aux deux spectres en bleu. L'analyse de ces mêmes tholins est ensuite présentée à la résolution d'une technique de spectrométrie de masse à haute résolution appelée Orbitrap. Il s'agit du spectre noir de la Figure 1-15. Nous observons tout d'abord que le jeu de données de tholins est effectivement identique entre les spectres rouge et noir qui présentent la même allure générale avec un maximum d'intensité des pics dans la gamme de masse allant de *m/z* 110 à *m/z* 140. Néanmoins, la finesse des pics du spectre noir contraste très significativement avec la largeur des pics du spectre rouge. Le spectre de masse à la résolution Orbitrap permet de faire correspondre un pic à un rapport *m/z* précis, rendant possible une analyse chimique détaillée. Replaçons-nous dans le contexte d'exploration de Titan. Le spectre rouge étant à la résolution en masse de CAPS, il apparait clairement que cet instrument, bien qu'ayant permis la mise en évidence de certains composés par leur détection, ne peut donner plus d'information sur la chimie présente. Les spectromètres de masse de la mission Cassini-Huygens ont réalisé un travail considérable car ils ont effectué les premières détections et ont débuté l'étude *in situ* de l'atmosphère de Titan en indiquant la nature des composés présents. Les limites instrumentales, notamment du point de vue de la résolution en masse, et donc par extension de la précision masse, tout comme des gammes de masse exploitables, rendent compte de la nécessité d'embarquer sur les futures missions des instruments bien plus puissants analytiquement parlant. Ces instruments sont de ceux utilisés en laboratoire actuellement, comme par exemple la technologie Orbitrap, dont la résolution en masse est illustrée dans la Figure 1-15 ou encore la spectrométrie de masse FT-ICR qui n'a cessé de se développer depuis son invention et qui à ce jour présente encore les meilleures performances analytiques. Un FT-ICR, bien qu'étant un parfait spectromètre de masse de laboratoire, reste néanmoins très difficile à spatialiser.

Des développements HRMS pour l'exploration spatiale future sont ainsi entrepris et impliqués dans des programmes de R&T. Nous pouvons par exemple citer l'instrument MASPEX (MAss Spectrometer for Planetary EXploration) dédié à l'analyse des neutres et des ions à l'aide d'un spectromètre à temps de vol basé sur des réflexions multiples des trajectoires des ions (Wollnik, 1990) lui permettant d'assurer une haute résolution. Une résolution R= 13 500 à *m/z* 28 a notamment été obtenue pour 12 cycles. Il a été sélectionné pour la mission NASA Europa Clipper actuellement en développement. Un

autre concept qui sera de nouveau évoqué dans le chapitre 3 se nomme MULTUM pour MUlti TUrn time of flight Mass spectrometer (Shimma, 2012) proposé dans le cadre de la mission OKEANOS (Outsized Kite-craft for Exploration and AstroNautics in the Outer Solar System) de la JAXA à destination d'astéroïdes troyens. Il s'agit à nouveau d'un spectromètre à temps de vol dont le pouvoir résolutif est dépendant du nombre de cycles enregistrés. La résolution R= 350 000 peut ainsi être atteinte à *m/z* 28 à la condition de l'enregistrement de 1200 cycles (Toyoda et al., 2003). La configuration instrumentale est assez complexe et contraignante d'un point de vue de sa spatialisation notamment en termes de poids de l'instrument.

S'inscrivant dans la continuité du développement de la spectrométrie de masse HRMS dédié au spatial, l'objectif de ce manuscrit consiste à investiguer une nouvelle technique pour l'analyse de la matière organique, dont le processus de spatialisation a été initié par un consortium de laboratoires français : le projet CosmOrbitrap. Celui-ci repose sur l'utilisation de la technologie Orbitrap dont la présentation fera l'objet du chapitre suivant. Cette technique d'analyse en masse à haute résolution peut représenter le saut technologique et analytique nécessaire à la future exploration spatiale. Dans le cadre de cette thèse, l'accent a été mis sur l'analyse de la matière organique, particulièrement celle détectée sur Titan. Les résultats présentés dans les chapitres suivants peuvent s'appliquer à tout autre objet du Système Solaire présentant une chimie organique riche et/ou complexe. Mon but est de prévoir ce que le projet CosmOrbitrap d'une manière générale et la technique de spectrométrie de masse basée sur le LAb-CosmOrbitrap en particulier (analyseur en masse CosmOrbitrap couplé à une ionisation par ablation laser) pourraient apporter pour l'étude *in situ* des composés organiques dans un contexte spatial.

Chapitre 2 Méthodes et techniques

1 La technologie Orbitrap

1- Héritages de la trappe de Kingdon

Le chapitre précédent a fait état du développement de plusieurs techniques d'analyse en masse depuis plus d'un siècle, dont certaines sont décrites dans l'Annexe B. Parmi ces techniques, nous retrouvons le développement de pièges ioniques. Par définition, un piège ionique est un piège à particules chargées. Celui-ci peut fonctionner à l'aide du champ magnétique et/ou du champ électrique, comme tout type d'analyseur en masse. Certains types de spectromètres de masse, tels que la FT-ICR ou le quadripôle QIT (Quadrupole Ion Trap), reposent en partie sur le principe de ces pièges (pour ces deux exemples, respectivement piège de Penning (Penning, 1936) et piège de Paul (Paul and Steinwedel, 1953), comme expliqué dans l'Annexe B).

Focalisons-nous plus particulièrement sur le piège de Kingdon, dont le principe remonte à l'année 1923. Kingdon présente alors pour la première fois ce nouveau type de piège dans lequel les ions sont capturés par le champ électrostatique (Kingdon, 1923). A l'époque, ce dispositif assez simple se compose d'un filament métallique central très fin entouré d'une électrode externe cylindrique et se termine, à ses extrémités, par deux autres électrodes (Figure 2-1). En appliquant un courant au filament central, on crée alors une différence de potentiel électrique que nous noterons U tout au long de ce chapitre et qui s'exprime, dans ce cas, par la relation suivante :

$$U(r) = Aln(r) + B \qquad \text{(Equation 2-1)}$$

Cette relation n'est valable qu'en considérant le cylindre externe comme infiniment long. Les ions de polarité inverse à celle appliquée au filament central vont alors orbiter autour de celui-ci, à la condition d'une vitesse minimum pour ne pas s'écraser contre le filament central. Cette notion d'orbite rappelle le mouvement des planètes autour d'une étoile, tout comme le mouvement des lunes autour d'une planète. Ces mouvements sont comparables avec celui des ions dans ce type de piège, à la différence que les corps célestes utilisent le champ gravitationnel et non le champ électrostatique. Le piège de Kingdon n'était pas initialement destinée à la spectrométrie de masse mais plutôt à l'étude de la physique nucléaire (Kingdon, 1923).

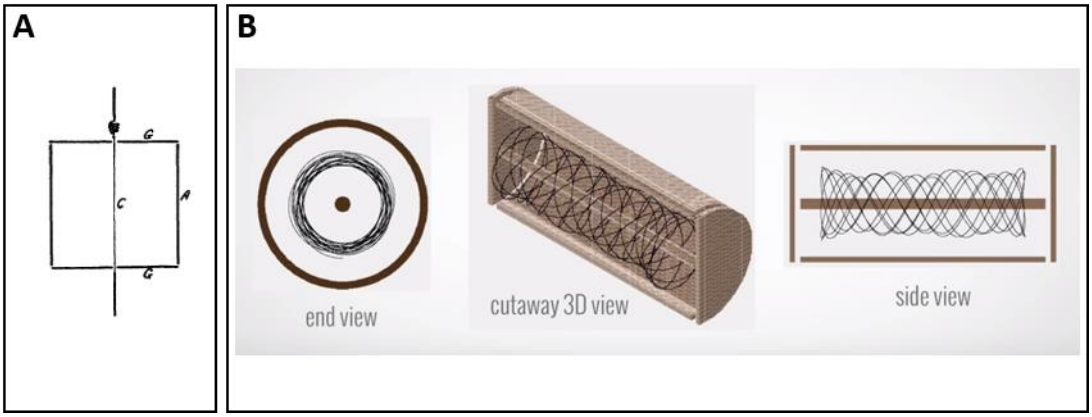


Figure 2-1 : Illustration du piège de Kingdon (A) tirée de Kingdon, 1923 représentant le fil central et la cavité cylindrique dans laquelle il est inclus; (B) selon trois vues (depuis l'extrémité, en coupe 3D et de côté) du piège ainsi que le mouvement des ions à l'intérieur (crédit : MASS SPEC PRO).

C'est en 1981 qu'une évolution du piège de Kingdon par Knight permet une analyse en masse, malgré un dispositif restant encore assez simple (Knight, 1981). Le schéma du dispositif est illustré en Figure 2-2. Les électrodes externes commencent à présenter une forme assez particulière en comparaison au cylindre de Kingdon et la notion d'oscillation harmonique le long du fil central apparait. Les ions entrant dans le piège présentent alors trois mouvements distincts : longitudinal, azimutal et radial. La géométrie des électrodes ne permet néanmoins pas un découplage de ces trois mouvements. L'expression de ce potentiel, en fonction des coordonnées radiale (r) et longitudinale (z), s'écrit :

$$U(r,z) = A(z^2 - \frac{r^2}{2} + B\ln r) \quad \text{(Equation 2-2)}$$

Avec A et B des constantes.

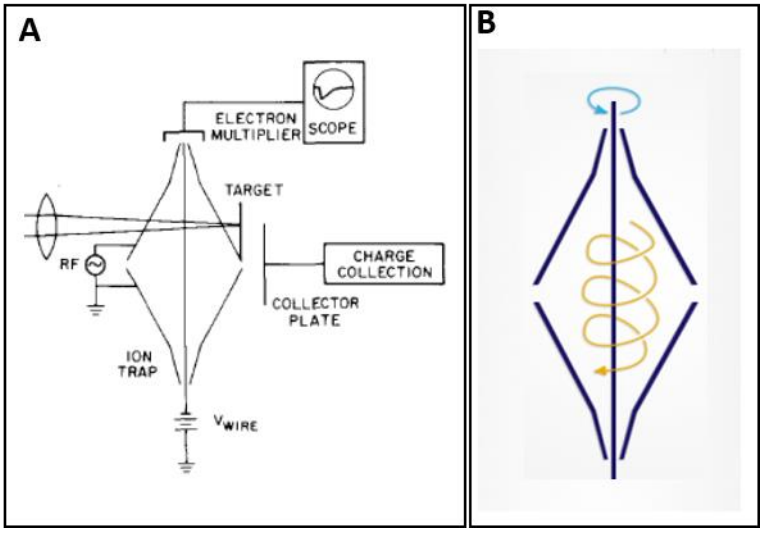


Figure 2-2: Illustration du piège de Knight de 1981 par (A) un schéma du piège tiré de Knight, 1981 présentant un dispositif plus complet avec une ionisation laser à l'aide d'un Nd-Yag à 355 nm (piège « idéal» de Kingdon) et (B) une vue transversale du piège avec une représentation du mouvement des ions (crédit : MASS SPEC PRO)

En 1995, Oksman tente de dériver le rapport masse sur charge des ions entrant dans le piège en fonction de la fréquence radiale d'oscillation (Oksman, 1995) mais les résultats présentent alors une faible résolution en masse. Sa configuration expérimentale est un spectromètre de masse FT-TOF (c'est-à-dire un spectromètre de masse à temps de vol utilisant la transformée de Fourier). Le dispositif se complexifie et l'étude est basée sur des simulations par le logiciel commercial SIMION®, modélisant les trajectoires des ions suivant les lignes de champ électrique créées par des électrodes soumises à des tensions spécifiques. Il met néanmoins en évidence les effets de variation de certains paramètres tels que l'énergie des ions entrant dans le piège ou encore l'angle d'entrée.

En 1996, Gillig et ses collègues travaillent sur un piège également inspiré du piège de Kingdon et destiné cette fois-ci à des études FT-ICR (Gillig et al., 1996). Des simulations SIMION® (Figure 2-3) permettent à nouveau de visualiser les lignes de champ, selon la forme des différentes électrodes déterminée par l'expression du potentiel comme énoncé dans l'Equation 2-2 et les tensions appliquées. Sur l'illustration à gauche de la Figure 2-3 sont représentées les lignes de champ dans le piège initial de Kingdon (fil central à -10V et électrode externe cylindrique à la masse) et sur l'illustration à droite les lignes de champ telles que décrites dans l'expression du potentiel du piège « idéal » de Kingdon, c'est-à-dire l'Equation 2-2 énoncée dans Knight, 1981 (électrodes aux extrémités à 14V et fil central à -1V). La superposition d'un champ quadripolaire et d'un champ logarithmique, telle qu'énoncée par Knight, permet alors de créer les lignes de champ optimales démontrant ainsi l'importance du champ quadro-logarithmique. La géométrie des électrodes externes peut ainsi être dérivée de cette expression du potentiel. Sur l'illustration à droite de la Figure 2-3, on remarque que la forme en fuseau de la cellule Orbitrap actuelle commence à se dessiner.

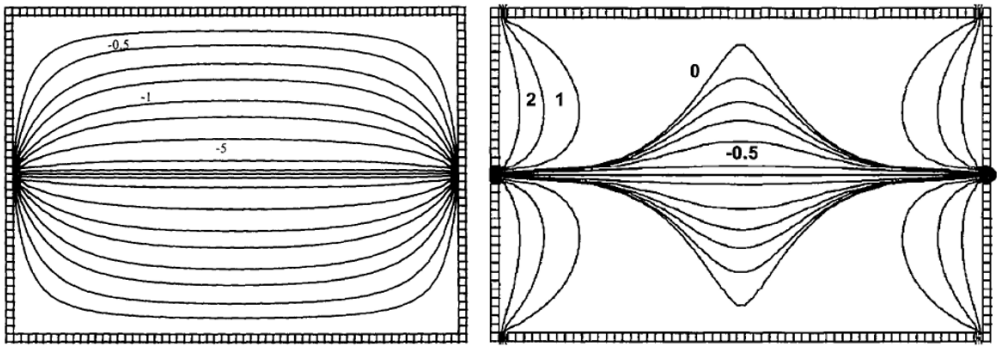


Figure 2-3: Représentation SIMION® des lignes de champ tirée de Gillig et al., 1996. A gauche, les lignes de champ suivant le potentiel du piège initial de Kingdon. A droite, les lignes de champ suivant le potentiel du piège « idéal » de Kingdon (Knight, 1981) induisant l'importance du champ quadro-logarithmique et la forme optimale des électrodes externes.

2- Un principe repris par Makarov

En parallèle et à la suite des études présentées dans la section précédente, Alexander Makarov, dans les années 1990, reprend également le concept énoncé par Kingdon. Il travaille à l'époque dans une société spécialisée sur la technique TOF-MS en Angleterre. Avec ses collègues, il se focalise sur différents aspects du fonctionnement du piège notamment sa géométrie, l'injection des ions ainsi que

leur trajectoire au sein du piège et la détection non-destructive du courant induit. Le terme « Orbitrap analyzer » est utilisé pour la première fois en 1999 durant la conférence ASMS (American Society for Mass Spectrometry). La différence de potentiel que l'on peut alors définir pour un piège orbital utilisant le champ électrostatique, basée sur l'expression de Knight, s'écrit :

$$U(r,z) = \frac{k}{2}\left(z^2 - \frac{(r^2-R_1^2)}{2}\right) + \frac{k}{2}(R_m)^2 \, ln\left[\frac{r}{R_1}\right] + U_r \quad \text{(Equation 2-3)}$$

On retrouve ainsi l'expression du champ quadripolaire $\frac{k}{2}\left(z^2 - \frac{(r^2-R_1^2)}{2}\right)$ superposée à celle du champ radial logarithmique $\frac{k}{2}(R_m)^2 \ln\left[\frac{r}{R_1}\right]$ (Makarov et al., 2009). Dans cette expression du potentiel, R_m représente le rayon caractéristique (c'est-à-dire le rayon en-dessous duquel les ions sont capturés dans le piège), R_1 le rayon de l'électrode centrale, R_2 le rayon de l'électrode externe et k la courbure du champ.

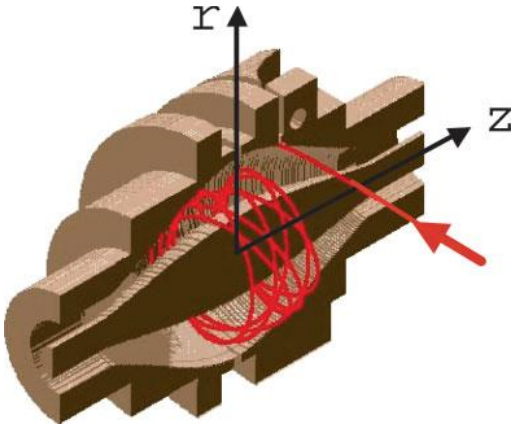


Figure 2-4: Mouvement des ions dans la cellule Orbitrap. Les trajectoires des ions sont représentées en rouge. Les axes r et z, respectivement radial et longitudinal, sont indiqués (figure tirée de Hu et al., 2005)

Les différentes électrodes composant la « cellule Orbitrap » sont finalement au nombre de quatre : (i) et (ii) deux électrodes externes et symétriques, dont la géométrie est déduite à partir du champ exprimé par l'Equation 2-3 de la façon suivante :

$$z_{1,2}(r) = \left[\frac{r^2}{2} - \frac{(R_{1,2})^2}{2} + (R_m)^2 \ln\left(\frac{R_{1,2}}{r}\right)^2\right]^{1/2} \quad \text{(Equation 2-4)}$$

(iii) une électrode centrale, représentant l'axe longitudinal le long duquel les ions oscillent, et (iv) une électrode dite « déflecteur » nécessaire à l'injection des ions dans le piège. Cette dernière électrode est soumise à la confidentialité par A. Makarov et la société ThermoFisher Scientific et ne sera donc pas expliquée dans le détail dans ce manuscrit.

Le rapport *m/z* de chacun des ions entrant dans le piège est finalement dérivé de leur fréquence d'oscillations harmoniques le long de l'électrode centrale (Makarov, 2000). Ce mouvement d'oscillateur harmonique peut se retrouver à partir des équations de mouvement des ions en fonction de leur rapport m/z en coordonnées polaires (exprimées à partir du champ décrit par l'Equation 2-3). Selon l'axe z, nous pouvons écrire :

$$\ddot{z} = -\frac{q}{m}kz \qquad \text{(Equation 2-5)}$$

Soit

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -\frac{q}{m}kz \quad \text{(Equation 2-6)}$$

Ce qui décrit bien le mouvement d'un oscillateur harmonique, dont la solution exacte dans le cas de ce piège est exprimée par l'Equation 2-7 :

$$z(t) = z_0\cos(\omega t) + \left(\frac{2E_z}{k}\right)^{\frac{1}{2}}\sin(\omega t) \qquad \text{(Equation 2-7)}$$

avec z_0 la position (selon l'axe z) initiale, E_z l'énergie cinétique initiale des ions ;

Ce qui nous permet d'exprimer la pulsation ω (en rad/s), selon l'Equation 2-8 :

$$\omega = \sqrt{\frac{q}{m} * k} \quad \text{(Equation 2-8)}$$

Cette formule illustre ainsi que la fréquence longitudinale des ions est directement liée au rapport *m/z*. Ce mouvement longitudinal, découplé des autres mouvements des ions dans la cellule, génère un courant induit. En effet, les ions dans le piège sont groupés en un paquet, effectuant des mouvements d'aller-retour le long de l'électrode centrale. L'image de ce courant induit est un signal transitoire, se définissant comme la différence de potentiel entre les deux électrodes externes, la détection s'effectuant sans perturber le mouvement du paquet d'ions. On parle ainsi de détecteur non destructif. C'est sur cette image du courant induit qu'est appliquée la transformée de Fourier rapide (FFT pour Fast Fourier Transform) permettant d'obtenir un spectre en fréquence. L'Equation 2-8 permet enfin de convertir les fréquences en masses.

Revenons à l'injection des ions. Celle-ci est possible par une commutation de la tension de l'électrode centrale (VCE) portant le nom d'*electrodynamic squeezing*. La tension appliquée à cette électrode passe d'un niveau « haut » à un niveau « bas », qui sera expliqué plus en détail dans la suite de ce chapitre. Le retour au niveau « haut » de la tension marque la fin de la mesure. Une forte stabilité de cette tension est nécessaire durant toute la durée de la mesure. Cette durée de mesure doit aussi être suffisamment longue pour permettre l'enregistrement d'un grand nombre d'oscillations, ce nombre d'oscillations conditionnant la résolution en masse calculée. Le fonctionnement de l'Orbitrap repose également sur une très grande précision mécanique de la géométrie des électrodes, définissant le champ à l'intérieur de la cellule et dont l'importance a été mise en évidence dans la partie précédente de ce chapitre, par les travaux de Gillig notamment.

La cellule Orbitrap devient alors opérationnelle pour effectuer des analyses en masse.

3- **La famille d'instruments Orbitrap™**

En 2005, la société ThermoFisher Scientific commercialise le premier Orbitrap™, qui devient une marque déposée. La cellule analytique (telle que décrite dans la section précédente) est ainsi intégrée à un instrument complet de spectrométrie de masse. L'instrument complet est imposant en taille (141,4cm x 87 cm x 146,3 cm pour un LTQ-Orbitrap XL) et est illustré en Figure 2-5 (photo à droite). Sur cette même figure nous retrouvons également le schéma de fonctionnement de l'instrument commercial (à gauche) correspondant au même modèle que celui présenté sur la photo. On y distingue, en (a), le système d'ionisation par électro-spray (dont le fonctionnement est décrit dans l'Annexe B). Un premier piège à ions linéaire, en (b), permet de stocker les ions et de les sélectionner selon une gamme de *m/z* donnée, à l'image d'un filtre. La C-trap, en (c), joue un rôle très important pour l'injection des ions dans l'analyseur (paramètre clef dans le fonctionnement du piège). Très succinctement, l'injection des ions doit être rapide pour qu'ils forment un paquet oscillant ensemble dans la trappe, de manière à générer le signal à mesurer. Différentes techniques peuvent permettre une injection rapide des ions et la C-trap (piège ionique courbé en forme de « C ») joue ce rôle ici en accumulant les ions avant de les injecter en un temps très bref. Enfin, la cellule Orbitrap en (d) pour l'analyse en masse.

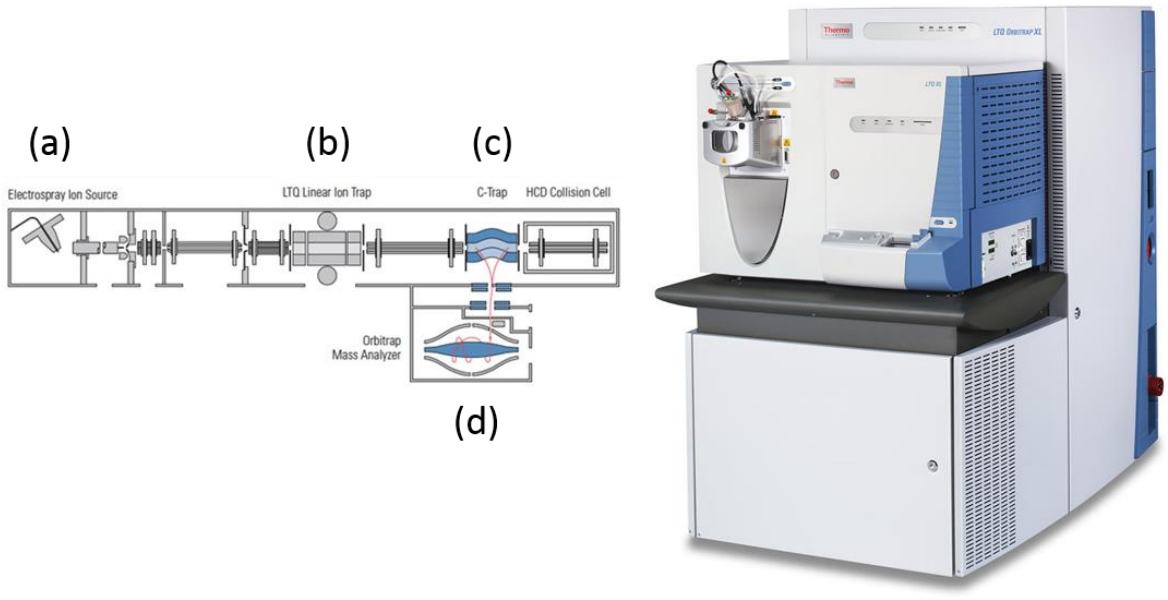


Figure 2-5 : Illustration d'un Orbitrap commercial (crédit : ThermoFisher Scientific), modèle LTQ-Orbitrap XL (2005). A gauche, le schéma de fonctionnement depuis la source d'ionisation jusqu'à l'analyseur en masse. A droite, une photo de l'instrument complet tel que commercialisé par ThermoFisher Scientific.

Comme précisé dans le chapitre précédent, un spectromètre de masse doit permettre de bonnes performances analytiques, et ce, à différents niveaux notamment la résolution en masse, la sensibilité, la dynamique, la précision en masse ou encore la gamme de masse possible à analyser. Le fait de dériver le rapport *m/z* des ions de leur fréquence longitudinale d'oscillation permet de s'affranchir des propriétés initiales des ions et d'obtenir ainsi une très bonne résolution en masse, atout majeur de la cellule Orbitrap. Celle-ci sera définie tout au long du manuscrit à la mi-hauteur du pic (FWHM) et calculée selon l'Equation 1-1 exprimée ici par $\frac{m}{\Delta m_{50\%}}$ La résolution en fréquence est le double de la résolution en masse et s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{w}{\Delta w_{50\%}} = 2\frac{m}{\Delta m_{50\%}} \qquad \text{(Equation 2-9)}$$

Ce facteur 2 entre résolution en fréquence et en masse provient de la racine carrée de l'Equation 2-8.

De nombreux modèles commerciaux de spectromètres de masse intégrant une cellule de type Orbitrap (désignés de manière abrégée par le terme d'Orbitrap commerciaux) ont été développés depuis 2005, diversifiant les sources d'ions, les multipliant ou améliorant les performances mêmes de la cellule analytique en variant les tensions appliquées ou la géométrie de la cellule (notamment la taille, en passant d'un modèle de cellule appelé « D30 » (voir Figure 2-6) faisant 30 mm de diamètre pour 40 mm de longueur à un modèle de cellule « D20 » faisant 20 mm de diamètre pour 30 mm de longueur). Si l'on reprend le modèle LTQ Orbitrap XL (Figure 2-5), intégrant une cellule D30, une résolution en masse (FWHM) de 60 000 est atteinte à *m/z* 400 (utilisant un cycle d'enregistrement de 1,9 s) (Perry et al., 2008). Après modification de la géométrie de la cellule pour passer à la D20 et en appliquant un potentiel plus élevé à l'électrode centrale (5000 V), il est possible d'atteindre une résolution de 960 600 à *m/z* 400 (Denisov et al., 2012). Une précision en masse inférieure à 1 ppm d'erreur par rapport aux masses exactes est assurée pour chaque modèle commercial (avec une calibration interne) ainsi qu'une très bonne dynamique (moyenne de plusieurs cycles d'enregistrement). En laboratoire, l'Orbitrap commercial devient un spectromètre de masse incontournable et utilisé dans de nombreux domaines tels que la protéomique, la métabolomique ou encore le contrôle anti dopage.

2 Le CosmOrbitrap

1- Spatialisation d'une cellule Orbitrap – Naissance du projet

Plus récemment, ces instruments ont été utilisés dans le domaine des sciences planétaires notamment pour l'analyse de molécules organiques complexes présentant un fort intérêt en exploration spatiale et en exobiologie comme les analogues d'aérosols de Titan (Gautier et al., 2016; Pernot et al., 2010) ou la matière organique soluble des météorites.

Figure 2-6 : Reproduction d'une cellule Orbitrap à l'imprimante 3D à l'échelle 1. S'agissant d'un modèle D30, la cellule fait 30 mm de diamètre pour 40 mm de longueur.

La très petite taille et le faible poids (environ 250 g) de la cellule analytique D30 (Figure 2-6) se trouvant à l'intérieur de l'instrument commercial LTQ Orbitrap XL, associés à sa très haute résolution en masse, ont lancé dès 2009 l'idée d'un nouveau type de spectromètre de masse spatial basé sur la technologie Orbitrap. Cette technologie présente de très nombreux avantages d'un point de vue analytique, ce qui permettrait de pousser l'analyse chimique *in situ* bien plus loin que ce que les spectromètres de masse spatiaux actuels ne permettent. Néanmoins, certains paramètres clefs du fonctionnement de la cellule Orbitrap, tels que l'ultra-stabilité de la haute tension et l'acquisition de données FFT lourdes, n'ont pas d'héritage spatial et sont impliqués pour la première fois dans un processus de spatialisation.

Un projet de réalisation d'un analyseur en masse basé sur la technologie Orbitrap pour le spatial, appelé CosmOrbitrap, est porté par un consortium de cinq laboratoires français : le LPC2E (Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace) à Orléans, le LATMOS (Laboratoire Atmosphères Milieux et Observations Spatiales) à Guyancourt, le LISA (Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques) à Créteil, l'IPAG (Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble) à Grenoble et le CSNSM (Centre des Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière) à Orsay. Un tableau regroupant les différentes personnes impliquées dans le consortium CosmOrbitrap est proposé en Annexe C. Ce projet s'effectue en collaboration avec la société ThermoFisher Scientific et A. Makarov. Actuellement en phase de Recherche et Développement (R&D) il est financé principalement par le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales). Il repose sur l'apport en ressources humaines des laboratoires associés, et a également obtenu des soutiens financiers de la Région Centre-Val de Loire (Appel à Projets d'Initiative Académique), des Labex ESEP (Exploration Spatiale des Environnements Planétaires) et VOLTAIRE (VOLatils- Terre, Atmosphère et Interactions- Ressources et Environnement) et du Studium (Université d'Orléans). Ce développement a été considéré comme une priorité stratégique par le dernier séminaire de prospective quinquennale du CNES (La Rochelle, 2014). Ces séminaires permettent d'effectuer un point sur les avancées des cinq années écoulées, pour les différentes thématiques scientifiques couvertes par le CNES, selon les objectifs fixés par le séminaire

précédent. Ensuite, de nouvelles priorités scientifiques sont établies, orientant les années à venir et guidant les équipes des divers laboratoires en fonction de ces nouvelles priorités.

La spatialisation du CosmOrbitrap impose de redévelopper l'environnement mécanique, électronique et logiciel en respectant les règles de conception nécessaires pour assurer son fonctionnement dans les conditions extrêmement exigeantes de l'environnement spatial (notamment température, vide, vibrations lors du lancement, exposition aux rayonnements…) tout en minimisant autant que possible le poids et la consommation.

2- **Les éléments du CosmOrbitrap**

Le projet a débuté en 2009. Le CosmOrbitrap se compose spécifiquement des éléments suivants : la cellule analytique Orbitrap, sa bague de maintien ainsi que ses connexions électriques ; la haute tension (HT) ainsi que sa commutation entre deux niveaux, le pré amplificateur de signal et la chaine d'acquisition de données (comprenant l'acquisition de données par logiciel, l'application de la FFT et le traitement) (Briois et al., 2016).

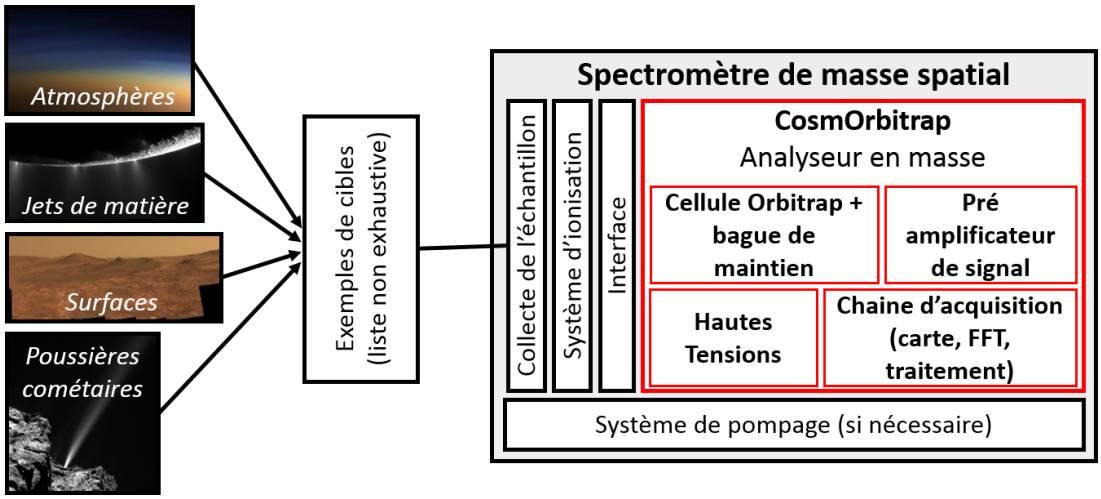


Figure 2-7 : Schématisation du CosmOrbitrap et de son intégration au sein d'un futur instrument spatial. Dans les photos illustrant les différentes cibles possibles nous retrouvons de haut en bas respectivement : l'atmosphère de Titan (crédit ESA), les geysers d'Encelade (crédit NASA), la surface de Mars prise par le rover Curiosity (crédit NASA) et le dégazage de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko lors de la mission Rosetta (crédit ESA).

La Figure 2-7 illustre l'intégration des éléments du CosmOrbitrap (dans les encadrés rouges) au sein d'un futur spectromètre de masse spatial. L'instrument dans sa globalité sera fonction des objectifs scientifiques de la mission et de l'environnement cible, incluant le voyage de l'instrument depuis son lancement. Différentes cibles peuvent être envisagées. Des particules chargées provenant de l'ionosphère de Titan aux particules éjectées dans les panaches d'Encelade en passant par des poussières cométaires ou martiennes, un instrument de spectrométrie de masse intégrant un analyseur de type CosmOrbitrap pourrait servir à l'étude de multiples environnements et d'échantillons sous différentes formes. La nature des échantillons conditionnera leur façon d'être collecté ainsi que leur ionisation et éventuellement leur accumulation avant analyse dans le

CosmOrbitrap. L'embarquement d'un système de pompage sera également conditionné par la nature de l'environnement cible.

Des collaborations pour développer un instrument complet incluant le CosmOrbitrap sont actuellement en cours dans le but de répondre à des AO. Nous pouvons citer par exemple les développements instrumentaux de spectromètres de masse simples et compacts basés sur un analyseur CosmOrbitrap couplé à une ionisation laser : (i) CORALS (Characterization of Ocean Residues And Life Signature) proposé dans le cadre de l'AO ICEE-2 (Instrument Concepts for Europa Exploration) sorti le 19 mai 2018, dont le but est l'étude de la surface d'Europe, et (ii) CRATER (Characterization of Rock and Trace Economic Resources) répondant à l'AO DALI (Development and Advancement of Lunar Instrumentation) visant cette fois-ci l'étude de la surface de la Lune. Dans les deux cas, la collaboration s'effectue avec le Goddard Space Flight Center et le Dr Ricardo Arevalo (University of Maryland) est le leader des instruments. Ces deux AO s'incluent dans le programme ROSES (Research Opportunies in Space and Earth Science) de la NASA.

Les éléments du CosmOrbitrap sont intégrés à un banc de test dont l'ensemble est un instrument complet de spectrométrie de masse. Celui-ci sera détaillé dans la partie suivante. Les travaux réalisés à l'aide de ce banc de test permettent de mieux comprendre l'interaction entre les différentes composantes de notre système. Chaque module est en effet testé, ses performances sont mesurées tout comme ses caractéristiques incluant la masse, la taille, la consommation, la mémoire ou la gestion du flux de données. Des tests sur des préparations d'échantillons différentes mettent en évidence ce dont l'analyseur a besoin en amont afin d'être le plus performant possible en analyse. Le traitement de données montre ce qui serait nécessaire de recevoir, dans un contexte de mission spatiale, en télémétrie pour interpréter les signaux enregistrés. Enfin, les cahiers des charges nécessaires aux sous-traitant sont définis tout comme l'évaluation des coûts de fabrication. Ce dispositif plus « simplifié » intégrant la technologie Orbitrap (« simplifié » dans le sens où aucune sélection des ions selon leur rapport *m/z* n'est effectuée en amont de la cellule Orbitrap par un piège ionique de type C-trap ou quadripôle, induisant alors une dynamique de mesure plus faible qu'un instrument commercial) doit être parfaitement contraint afin de pouvoir proposer un instrument (ou sous-partie d'instrument) optimisé pour la cible choisie.

L'objectif actuel est que chaque élément du CosmOrbitrap atteigne le TRL 5 (Tableau 1-2) à la fin de l'année 2018. Celui-ci atteste que les différents composants ont été testés individuellement dans un milieu représentatif (notamment tests de température et en vibration).

3- **Le prototype de laboratoire**

Le banc de test, évoqué à la fin de la section précédente, reprend ainsi les éléments du CosmOrbitrap (l'analyseur en masse) associés à un système d'introduction d'échantillon et d'ionisation par un laser. Dans la configuration de ce banc de test, que j'ai majoritairement utilisé durant ma thèse, les éléments CosmOrbitrap sont à TRL 3. Les HT et le pré amplificateur proviennent de la société ThermoFisher

Scientific et le logiciel d'acquisition et de visualisation de données de la société Alyxan. La carte d'acquisition est une carte Acquitek CH-3160. Cette configuration permet d'assurer la réalisation des différents tests durant le temps de développement TRL des éléments du CosmOrbitrap.

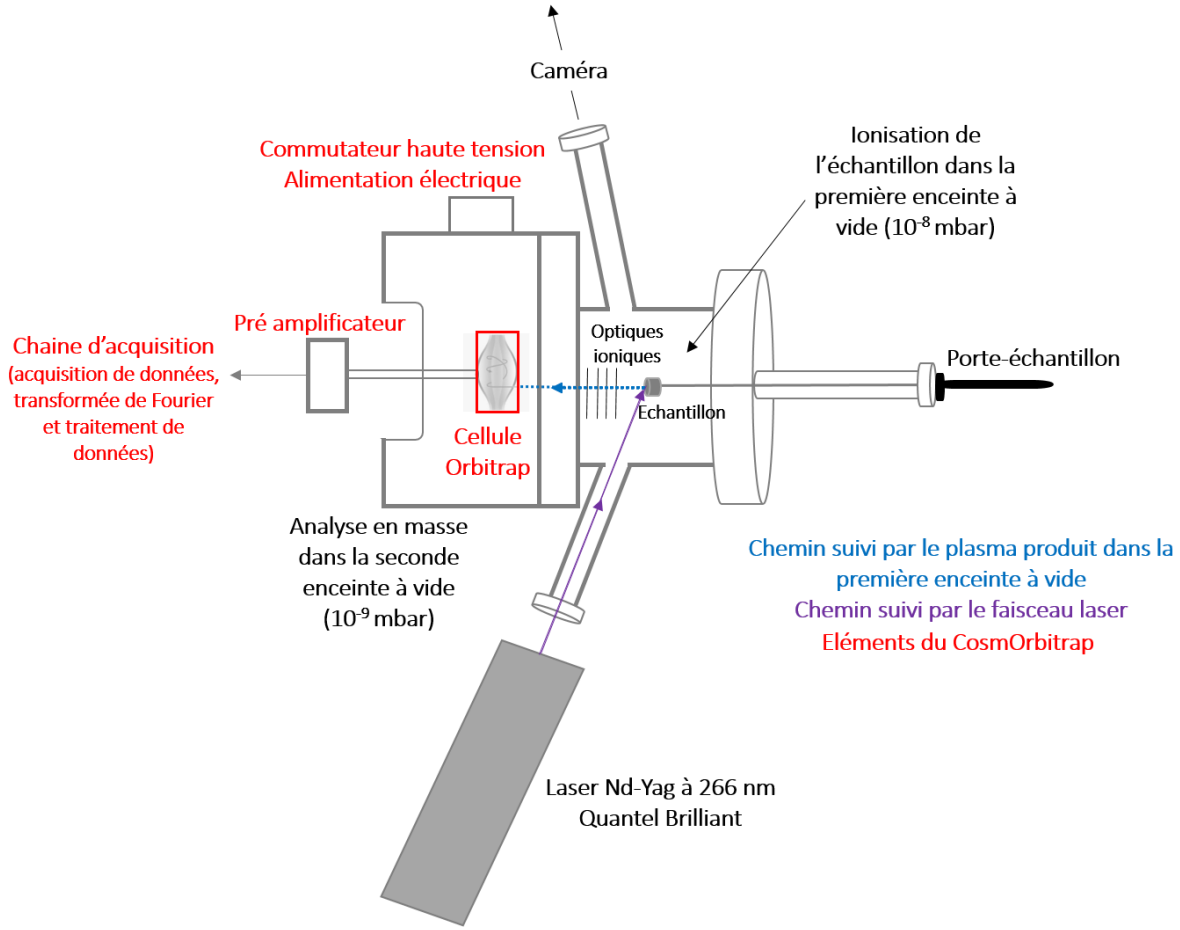


Figure 2-8 : Schéma du prototype de laboratoire utilisé durant ma thèse. Sont représentés : le chemin du faisceau laser jusqu'à l'ionisation de l'échantillon en violet, la direction du plasma produit lors de l'ionisation en bleu et les éléments du CosmOrbitrap en rouge

Le prototype de laboratoire est schématisé dans la Figure 2-8. L'ionisation laser s'effectue à l'aide d'un laser Nd-YAG (grenat d'yttrium-aluminium (YAG) dopé au néodyme (Nd) ; modèle Brilliant provenant de la société Quantel) à 266 nm. Il s'agit d'un laser pulsé à 10 Hz (milieu amplificateur), fonctionnant ici en coup par coup avec une durée de pulse de 4 ns. Ce laser nous a été prêté par le Dr Titaina Gibert du laboratoire GREMI (Unité Mixte de Recherche de l'Université d'Orléans et du CNRS). Pour rappel, le fonctionnement du laser est brièvement décrit dans l'Annexe B. Cette longueur d'onde n'a pas été sélectionnée au hasard mais correspond à la même longueur d'onde que celle du laser de l'instrument MOMA (Mars Organics Molecule Analyser), développé pour être embarqué à bord du rover de la mission ExoMars 2020. Des études lors du développement de ce laser ont démontré que cette longueur d'onde de 266 nm permettait une meilleure ionisation des échantillons organiques par une absorption meilleure d'un facteur deux (Goesmann et al., 2017). Entre la sortie laser et l'entrée dans la première enceinte à vide renfermant l'échantillon à étudier, le faisceau passe par tout un chemin

optique, illustré par une photo légendée en Figure 2-9. On peut noter que le faisceau laser est polarisé à plus de 90% horizontalement.

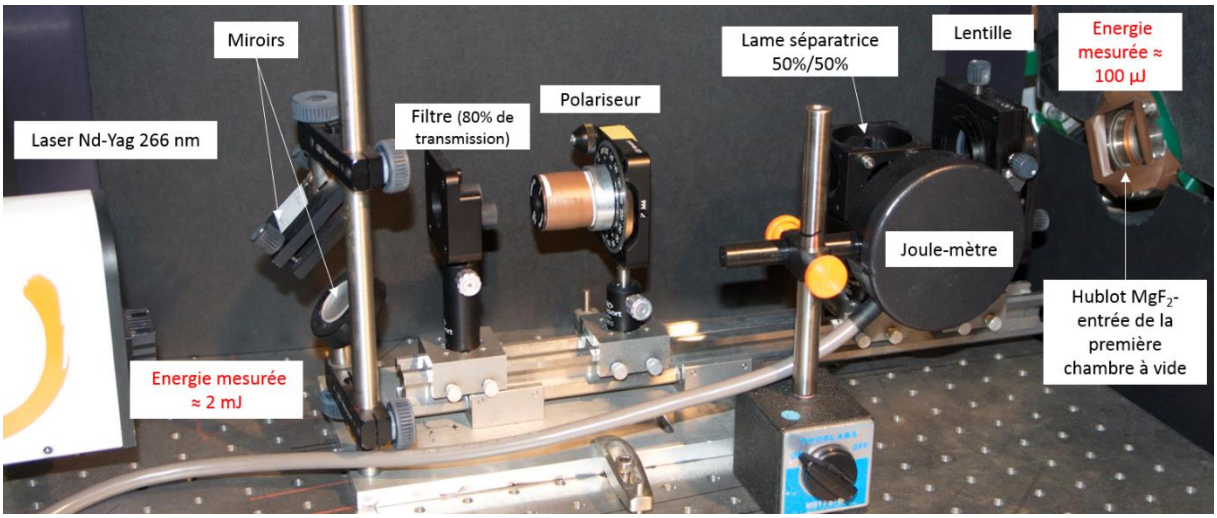


Figure 2-9 : Photo présentant les diverses optiques par lesquelles passe le faisceau laser. L'énergie mesurée à la sortie du laser et celle mesurée avant l'entrée dans la chambre (énergie envoyée vers l'échantillon) sont indiquées en rouge.

Les optiques présentes permettent de contrôler le faisceau et son énergie afin de maitriser au mieux l'ionisation de l'échantillon. Deux miroirs ajustent la hauteur du faisceau laser entre la sortie laser et l'entrée de l'enceinte. Le polariseur agit sur l'énergie apportée par le faisceau. En effet, la polarité de ce polariseur est horizontale. Ainsi, comme le faisceau laser est polarisé à 90% horizontalement, lorsque le polariseur présente une ouverture maximale horizontale, 90% de l'énergie du faisceau incident est transmise. A l'inverse, quand le polariseur est orienté verticalement, seulement les 10% du faisceau polarisé verticalement sont transmis, diminuant fortement l'énergie envoyée vers l'échantillon. Nous mesurons 2 mJ à la sortie laser et pouvons obtenir au minimum 30 µJ à l'entrée de la première chambre. Enfin, une lame séparatrice 50/50 (en %) située juste avant la lentille permet de séparer notre faisceau incident en deux faisceaux égaux, l'un étant dirigé vers la première chambre à vide (c'est-à-dire vers l'échantillon) et l'autre vers un joule-mètre (Ophir PE9-SH), nous permettant ainsi d'avoir une bonne estimation de l'énergie envoyée vers l'échantillon et de diminuer à nouveau l'énergie reçue par la lame séparatrice par un facteur 2. Les spécifications du laser sont indiquées dans le Tableau 2-1.

Spécifications du laser Brilliant Quantel	
Longueur d'onde	266 nm
Energie par pulse	[30-750] µJ
Durée du pulse	4 ns
Taille de spot sur l'échantillon (au point focal)	[1204-2417] μm^2
Fluence	[2,9-12] J/cm^2

Tableau 2-1 : Spécifications du laser Nd-Yag Brilliant de Quantel, intégré au prototype de laboratoire comme système d'ionisation.

Le faisceau entre alors dans la première enceinte à vide au travers d'un hublot de fluorure de magnésium MgF_2. La pression mesurée à l'aide d'une jauge de pression provenant de la société Pfeiffer (IKR 261) est de l'ordre de 10^{-8} mbar. C'est dans cette chambre qu'est introduite la canne de transfert à l'extrémité de laquelle est vissé le porte-échantillon (Figure 2-10). Celui-ci est placé avec un certain angle par rapport au hublot de MgF_2. Le laser incident arrive ainsi avec un angle d'environ 50° par rapport au plan de la cible. Les notions de forme et taille de spot seront décrites dans la suite de ce chapitre.

Figure 2-10 : Photos de la canne de transfert permettant l'insertion du porte-échantillon (photo de droite, en bas) dans la première chambre à vide.

L'ionisation a lieu à l'intersection entre le faisceau laser et l'échantillon. Les ions du plasma alors produits sont dirigés vers la seconde enceinte à vide à l'aide d'une optique ionique (également appelé lentille de Einzel ou lentille unipotentielle) composée de six électrodes et développée par A. Makarov. C'est le moyen utilisé dans notre prototype pour l'injection rapide des ions dans la cellule, à l'image de la C-trap utilisée dans l'instrument commercial. Les tensions spécifiques des six électrodes composant l'optique ionique ainsi que celles appliquées à la cible et aux électrodes composant la cellule sont résumées dans le Tableau 2-2.

Composant		HT (V)
Cible		1100
Lentilles	L1	-1000
	L2	900
	L3	0
	L4	800
	L5	0
	L6	70
VCE injection		-2500
VCE mesure		-3500
VDE injection		0
VDE mesure		350

Tableau 2-2 : Hautes tensions appliquées sur les différents composants du prototype. Ces valeurs peuvent varier très légèrement (nécessité de les ajuster pour un échantillon donné) et sont spécifiques à une cellule Orbitrap donnée.

Les hautes tensions nécessaires au fonctionnement de la cellule Orbitrap doivent être ajustées pour chaque cellule. La tension cible, conférant leur énergie initiale aux ions, tout comme les tensions appliquées aux différentes électrodes de l'optique ionique, la tension de l'électrode centrale et sa commutation et enfin les tensions du déflecteur doivent être réglées et devront l'être très précisément pour une future cellule Orbitrap en vol intégrée dans le CosmOrbitrap.

La pression dans la deuxième chambre est de l'ordre de 10^{-9} mbar et est également mesurée par une jauge Pfeiffer (IKR 270). Le temps de vol des différentes espèces chimiques entre la première lentille et l'entrée de la cellule Orbitrap dépend de la masse de l'élément (ou de la molécule). Une fois à l'entrée de la cellule, la tension VDE (pour Voltage Deflection Electrode) est appliquée. Celle-ci est composée de deux niveaux : un niveau « injection » fixé à 0 V influant sur l'angle d'injection des ions dans la cellule et un niveau « mesure » ajusté à 350 V pour compenser l'anomalie des lignes de champ au niveau du trou d'entrée des ions dans la cellule (courbe bleue Figure 2-11).

Enfin, afin de placer les ions en orbite stable entre l'électrode centrale (à son niveau stationnaire de -2500 V) et les électrodes externes à 0 V, une commutation de la HT a lieu et le potentiel de l'électrode centrale change de -2500 à -3500 V durant le temps d'acquisition de données (ici de 838 ms, capacité maximale d'enregistrement par le logiciel Alyxan pour une fréquence d'échantillonnage de 5 MHz. Voir courbe jaune Figure 2-11). Les ions sont alors situés à une distance inférieure ou égale à R_m entre les électrodes centrale et externes et oscillent le long de l'électrode centrale. Les polarités appliquées à l'électrode centrale étant négatives seuls les ions positifs sont détectés et analysés. Il est possible d'appliquer des tensions positives à l'électrode centrale et de travailler alors spécifiquement sur les ions négatifs, ce qui n'a pas été le cas pour mes travaux de thèse.

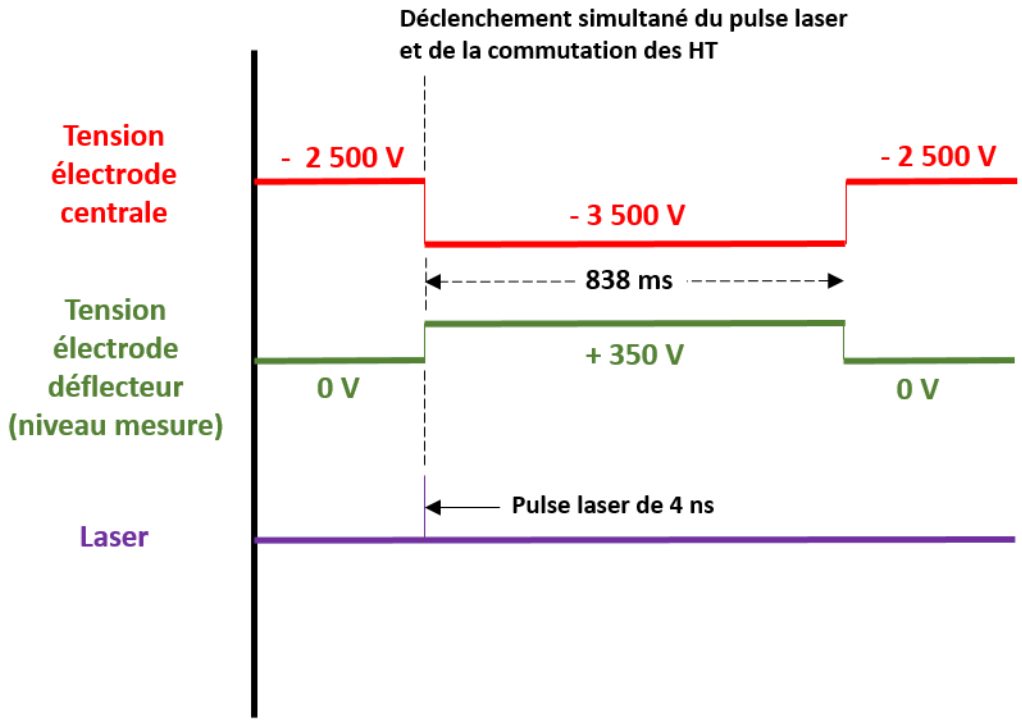


Figure 2-11: Schéma représentant le changement des niveaux de tension durant la commutation (électrode centrale en rouge et électrodes du déflecteur en vert). Le pulse laser est également représenté (en violet). Le délai entre le pulse laser et la commutation des HT est égal à 0. Ce délai peut être ajusté.

Enfin, le logiciel Alyxan pilote l'acquisition, le traitement, l'affichage et la sauvegarde des données. La numérisation en amplitude s'effectue sur 12 bits. Alyxan inclut également l'application de la FFT, définit (tout comme le logiciel) dans la partie suivante.

4- La préparation des échantillons

a) Types d'échantillon et porte-échantillon

Les porte-échantillons, vissés à l'extrémité de la canne de transfert permettant l'introduction des échantillons, présentent deux types de surface, toutes deux métalliques (Figure 2-12) : indium (à gauche) et aluminium (à droite). Tous les porte-échantillons ont été réalisés à l'atelier mécanique du LPC2E. Dans les deux cas, l'essentiel du porte-échantillon est en aluminium. Les supports entièrement en aluminium présente une surface plane. Sur les autres, une cavité à la surface du porte-échantillon permet d'insérer une feuille d'indium. L'indium provient de la société GoodFellow où nous l'achetons sous forme de feuilles d'1 mm d'épaisseur avec une pureté de 99,999%.

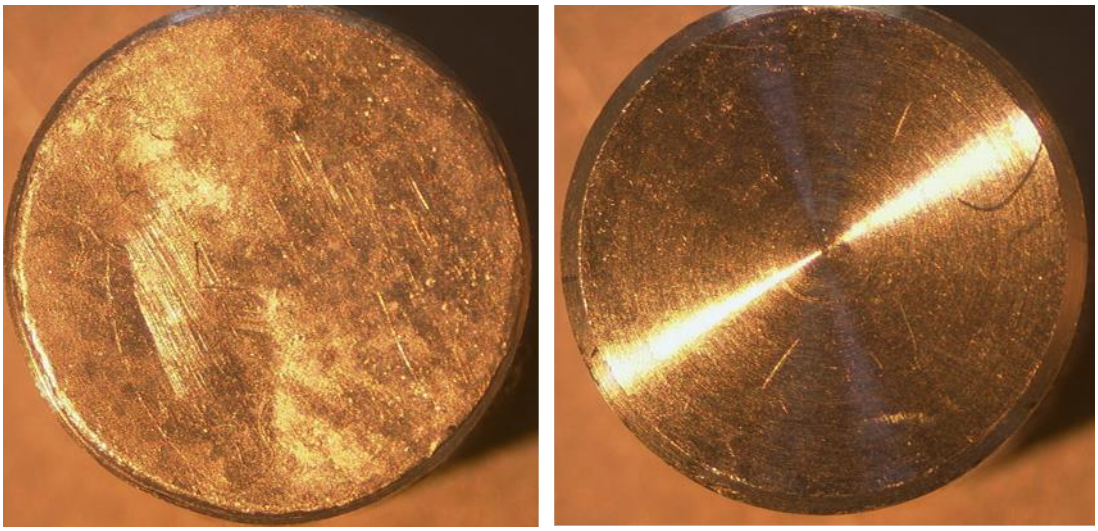


Figure 2-12 : Surface des porte-échantillons métalliques utilisés. A gauche, la feuille d'indium est insérée dans une cavité à la surface d'un porte-échantillon d'aluminium. L'indium permet de presser les échantillons solides à sa surface, malléable. A droite, la surface est en aluminium, le porte-échantillon est ainsi complétement composé d'aluminium. Ce type de surface permet des dépôts d'échantillons d'intérêt en solution. Les deux surfaces présentent un diamètre de 8 mm.

Les échantillons analysés peuvent être sous deux formes : solide et film liquide dont le solvant est évaporé. Il n'est pas possible, dans la configuration actuelle d'analyser des échantillons gazeux. Les échantillons liquides sont préférentiellement déposés sur les surfaces en aluminium, plus homogènes. Les échantillons solides sont, quant à eux, généralement pressés sur les surfaces en indium, à l'aide d'un mortier en agate. L'indium a la propriété d'être un métal assez malléable donc il est très facile d'incruster notre échantillon sur ce type de support. Les échantillons solides peuvent aussi être dissous dans un solvant adéquat, afin de pouvoir les déposer en solution sur les supports d'aluminium et comparer les résultats obtenus pour un même échantillon déposé de deux façons différentes.

Les dépôts en solution peuvent s'effectuer sur d'autres plaques de métaux (par exemple sur des plaques d'or), elles-mêmes incrustées dans la surface d'indium. Les interactions entre métaux et échantillons étudiés se sont révélées extrêmement instructives et favorisent la formation d'adduits. Ces adduits et les informations que l'on peut en déduire seront explicités dans les chapitres suivants.

b) Interaction laser-matière

Dans la section 2.2., le Tableau 2-1 donne les caractéristiques du laser utilisé dans notre banc de test notamment la gamme d'énergie, la taille de spot et la fluence calculée. La fluence se définit comme l'énergie reçue par unité de surface, c'est-à-dire le rapport de l'énergie mesurée par notre joule-mètre (égale à celle envoyée vers l'échantillon) et de la taille de spot moyenne mesurée sur les échantillons quand cela est possible.

$$Fluence = \frac{Energie\ (J)}{Surface\ (m^2)} \qquad \text{(Equation 2-10)}$$

Dans notre cas, on exprime les fluences en J/cm^2. La taille de spot n'est pas supposée être dépendante de l'énergie. En revanche, nous pouvons observer des tailles de spot plus larges en tirant plusieurs fois au même endroit ce qui, à énergie constante, aura tendance à diminuer la fluence. D'une manière générale, plusieurs tirs laser au même endroit creusent la surface de l'échantillon, changeant donc l'état de surface.

Notre banc de test n'inclut pas de dispositif permettant de contrôler à chaque tir laser la taille de spot, ni sa profondeur. Il faut donc réaliser une série de mesures spécifiques dont l'analyse est réalisée après avoir retiré le porte-échantillon du banc de test. Afin de déterminer la fluence de notre laser et les phénomènes pouvant se produire à l'interaction laser-matière, une série de test a été effectuée sur différents types de surface, certaines étant représentatives des échantillons étudiés durant ces trois ans, avec une variation du nombre de tirs et de leur énergie.

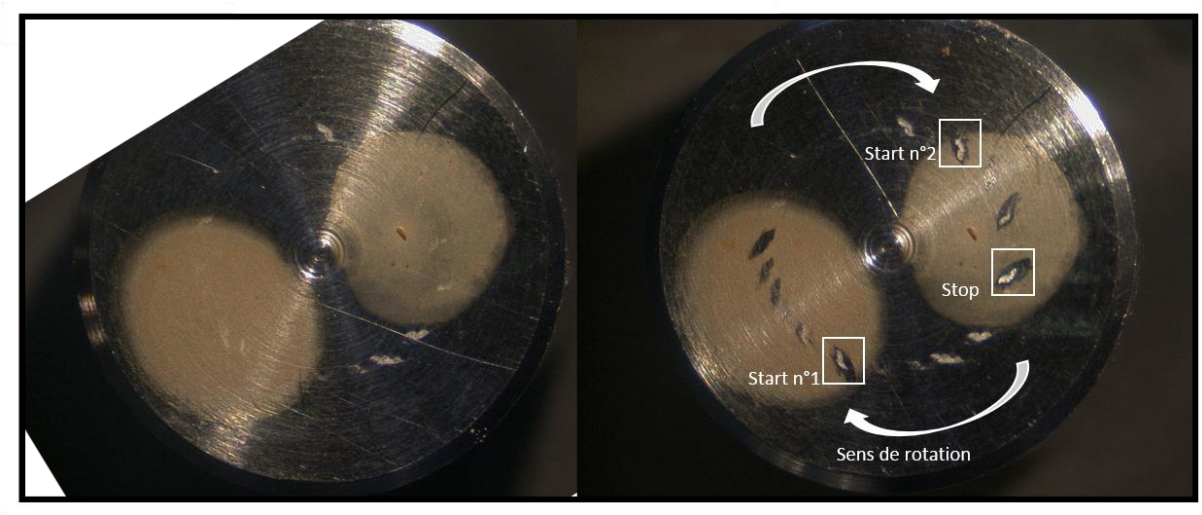


Figure 2-13 : Photos prises à la loupe binoculaire d'un porte-échantillon aluminium sur lequel ont été déposées deux gouttes d'un échantillon organique dissous dans du méthanol. La photo de gauche a été prise avant d'effectuer des tirs laser (les spots laser visibles sur la surface d'aluminium, entre les deux gouttes, proviennent d'anciens tests réalisés sur le même porte-échantillon). La photo de droite a été prise après les tirs laser, pour comparaison, avant l'étude au microscope 3D du GREMI.

Un des porte-échantillons ayant servi à ce test de caractérisation du faisceau laser est présenté en Figure 2-13. Les spots laser du test sont uniquement ceux présents à la surface de l'échantillon (sur les dépôts circulaires bruns). Un point « start », de 10 à 20 tirs, permet de nous situer sur l'échantillon (indiqué par un carré blanc sur la photo et légendé). Puis, à l'aide de rotations successives de la canne de transfert, six spots ont été réalisés sur le dépôt de gauche, respectivement 1 tir à 49 µJ, 5 tirs à une moyenne de 52 µJ, 1 tir à 98 µJ, 5 tirs à une moyenne de 102 µJ, 1 tir à 236 µJ et 5 tirs à une moyenne de 248 µJ. Après un nouveau point « start » sur le dépôt de droite, deux autres spots ont été réalisés : 1 tir à 490 µJ et 5 tirs à une moyenne de 495 µJ. Un point « stop », également de 10 à 20 tirs, marque la fin du test.

Toutes les caractéristiques des tests ont donc été consignées puis une étude de chacune des surfaces a été réalisée à l'aide d'un microscope optique permettant la reconstruction d'image 3D en salle

blanche du GREMI à Orléans. Il s'agit d'un microscope Keyence VHX-5000 et l'étude s'est effectuée en réflexion (ce qui signifie qu'aucune lumière n'a traversé l'échantillon).

Les spots observés ont la particularité d'être de forme elliptique. Ceci est dû, en partie, à l'angle de 50° existant entre le faisceau laser incident et la surface du porte-échantillon (et donc de l'échantillon lui-même). Nous pouvons également préciser que le faisceau n'est pas dirigé vers le centre du porte-échantillon mais entre le centre et la bordure extérieure (approximativement à 1,5 mm du centre).

La Figure 2-14 présente une des surfaces observées à l'aide du microscope 3D. Il s'agit d'une plaque de silicium polymiroir présentant une surface suffisamment homogène pour que les spots laser soient les plus visibles possible. Cette photo représente un tir à 146 µJ. La surface de spot à gauche (photo A) est de 1 204 μm^2. La fluence calculée est donc de 12 J/cm^2 plaçant notre laser dans un régime d'ablation.

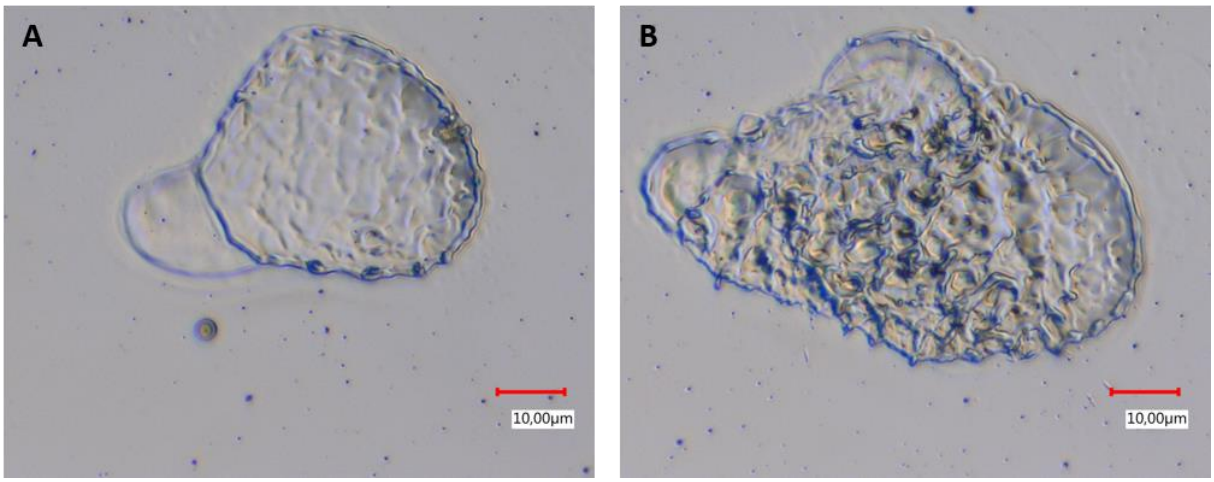


Figure 2-14 : Plaque de silicium polymiroir pressée sur un support d'indium et ayant été utilisée pour les tests relatifs à la détermination des tailles de spots laser. Les images ont été réalisées à l'aide d'un microscope 3D présent au laboratoire GREMI sur le campus universitaire d'Orléans. L'impact visible sur l'image de gauche (A) est le résultat d'un tir laser à 146 µJ. Celui visible sur l'image de droite (B) est le résultat de trois tirs successifs.

En réalisant trois tirs successifs au même endroit (photo B, à droite) nous pouvons observer que la surface de spot s'est élargie mais que l'état de surface est également différent. L'intérieur du spot donne l'impression d'une fusion du matériau suivi de sa solidification. La superficie de ce spot est de 2 417 μm^2, soit approximativement le double de la superficie du spot de gauche. Cette différence de taille de spot est majoritairement observable entre un seul tir et plusieurs tirs. D'autres tests, à énergie constante, de 3, 5 et 10 tirs montrent des superficies de tailles croissantes mais pas significativement différentes. Les deux photos de la Figure 2-14 sont représentatives d'un faisceau laser focalisé sur la cible.

En dé focalisant le faisceau, la taille de spot peut considérablement s'agrandir, diminuant fortement la fluence (calcul jusqu'à 2,9 J/cm^2) mais permettant toujours d'observer cet état de surface particulier à l'intérieur du spot laser. Les deux photos de la Figure 2-15 montrent des spots laser dé focalisés et sur des surfaces organiques : la photo A est un dépôt organique solide pressé sur l'indium tandis que la

photo B représente le même composé organique dissous et déposé en solution sur une surface d'aluminium.

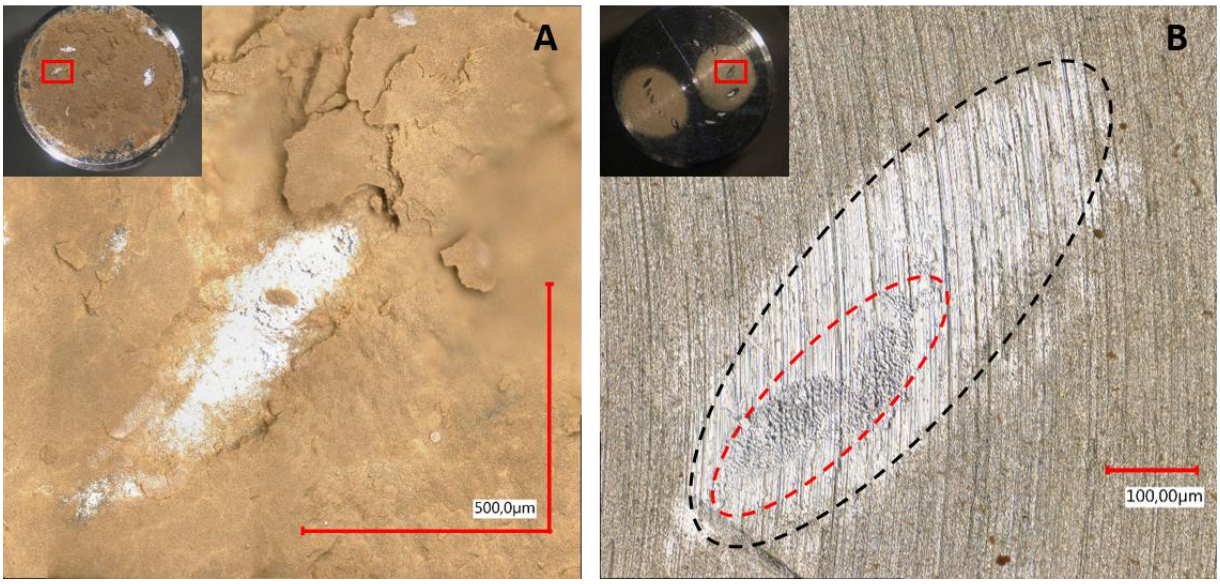


Figure 2-15 : Surfaces d'échantillons organiques respectivement (A) solide pressée sur un surface d'indium et (B) en solution déposée sur une surface d'aluminium. Ces deux porte-échantillons ont également été utilisés en vue de déterminer la taille des spots laser, cette fois-ci avec un faisceau laser légèrement défocalisé.

Sur la photo A, le dépôt très inhomogène rend difficile l'observation du spot laser, malgré l'utilisation du microscope 3D. Ce spot a été rendu visible par la succession de 5 tirs à une énergie moyenne de 477 µJ. Au-dessus du spot étudié, l'observation de couches d'échantillon empilées démontre l'inhomogénéité du dépôt. Sur la photo B, le spot laser se reconnait par sa surface bosselée identifiée par la zone pointillée rouge (phénomène déjà observé, notamment sur la photo B de la Figure 2-14). Cette photo concerne le même porte-échantillon que celui présenté en Figure 2-13). On constate que tout autour de ce spot une partie de l'échantillon semble avoir été détruite (zone pointillé noire). Ce phénomène pourrait s'apparenter à de la thermo désorption.

Les phénomènes se produisant à l'interaction laser-matière restent malgré tout difficilement identifiables. Le régime laser qui s'applique lorsque le laser est focalisé sur le porte-échantillon semble être l'ablation. Les différences d'états de surface, notamment induites par le nombre de tirs laser effectués au même endroit et l'inhomogénéité des dépôts laissent à penser que le régime le plus courant est un état intermédiaire entre ablation et désorption laser (ces deux régimes sont décrits succinctement dans l'Annexe B).

3 Le post-traitement

1- Application de la FFT

La FFT est une opération mathématique permettant de décomposer une fonction temporelle (notre signal transitoire) en fréquences (transformée de notre signal). La Figure 2-16 présente un exemple de signal enregistré avec un zoom sur les oscillations. L'axe des abscisses représente le temps sur lequel est enregistré notre signal (en millisecondes (ms)) et l'axe des ordonnées l'amplitude du signal (en volts (V)). Sur cet exemple précis, la fenêtre temporelle est située entre 13,874 et 13, 888 ms et l'intensité de notre signal est comprise entre 0,2 et -0,2 V.

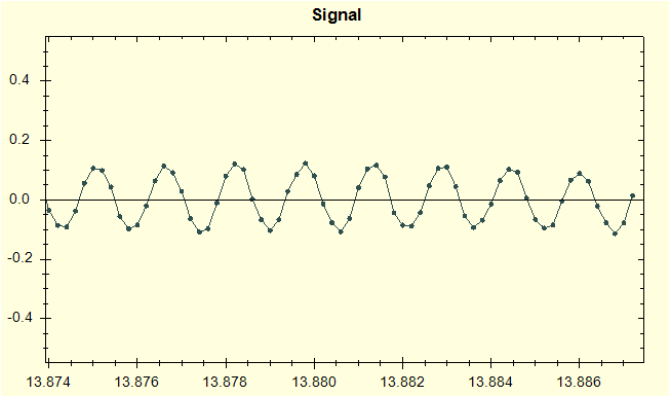


Figure 2-16 : Zoom sur un signal CosmOrbitrap enregistré et visualisé grâce au logiciel Alyxan.

Le temps entre deux points d'acquisition est fonction de la fréquence d'échantillonnage. Cette dernière ainsi que la durée totale d'acquisition nous donne le nombre de points total enregistré. Notre fréquence d'échantillonnage est fixée à 5 MHz. Appliquée sur une durée totale de 838 ms, nous travaillons donc avec 4 194 304 points. Sachant qu'une fréquence (en Hz) est l'inverse d'un temps (en s) : $f = \frac{1}{T}$ notre fréquence de 5 MHz nous donne, entre deux points d'acquisition, un intervalle de temps de 2.10^{-7} s soit 2.10^{-4} ms. Si l'on souhaite changer la durée sur laquelle on applique cette FFT, il nous faudra alors considérer le bon nombre de points.

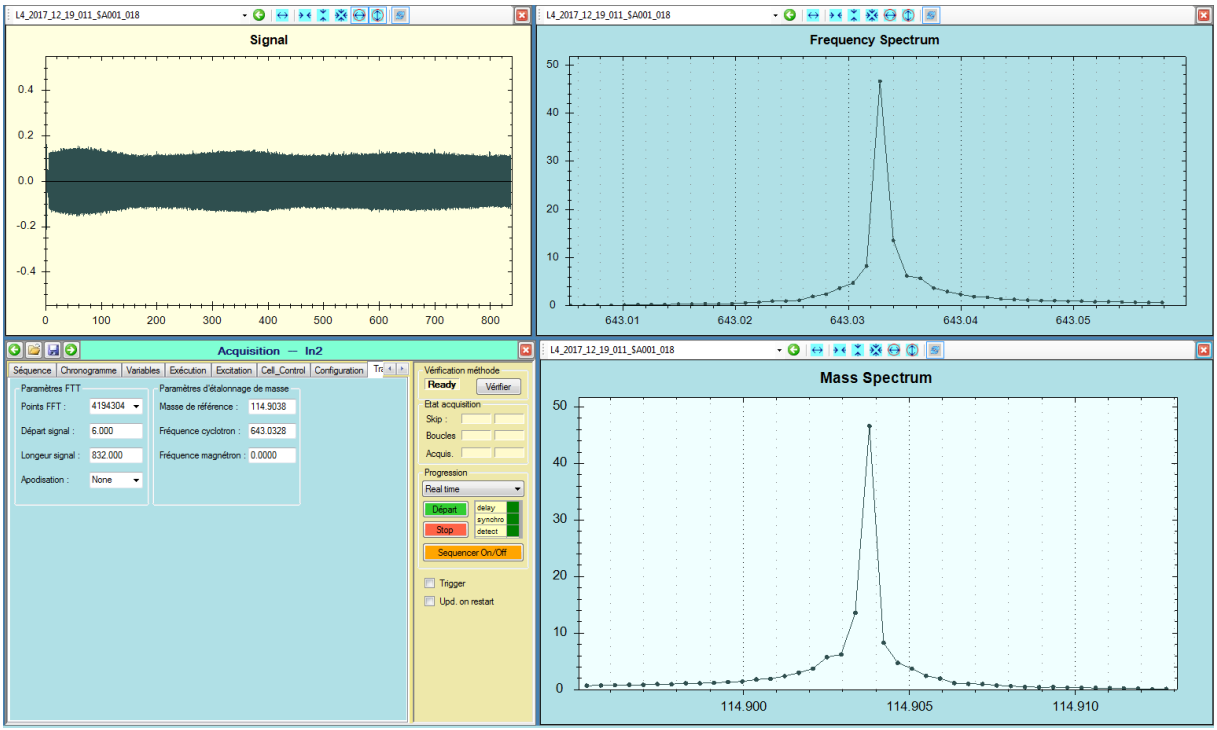


Figure 2-17 : Interface graphique du logiciel Alyxan, utilisée durant les tests

La Figure 2-17 illustre la visualisation graphique que nous obtenons grâce au logiciel Alyxan. Cette visualisation se subdivise en quatre fenêtres distinctes :

- Sur la fenêtre en haut à gauche, nous retrouvons le signal enregistré (sans zoom cette fois-ci) sur la durée totale d'enregistrement de 838 ms.

- La fenêtre en haut à droite est un spectre en fréquence avec les fréquences en kHz sur l'axe des abscisses et l'intensité en unité arbitraire (u.a.) sur l'axe des ordonnées. Dans cet exemple, la fenêtre présente un zoom sur le pic de l'indium (support de nombreux échantillons durant les tests, comme expliqué dans la partie précédente). Ce spectre en fréquence est obtenu par l'application de la FFT sur le signal présenté sur la fenêtre de gauche.

- La fenêtre en bas à droite est le spectre de masse, qui dérive à son tour du spectre en fréquence juste au-dessus. L'axe des abscisses représente les rapports *m/z* et l'axe des ordonnées les intensités en u.a. On observe un zoom sur le même pic d'indium. Ces deux dernières fenêtres (spectres en fréquence et en masse) permettent également d'illustrer le rapport de proportionnalité inverse entre fréquences et masses, directement dicté par la formule reliant ces deux grandeurs (Equation 2-8).

- Enfin, la fenêtre en bas à gauche permet de paramétrer Alyxan. Divers onglets sont disponibles. Sur celui présenté, il est possible de faire varier les paramètres FFT (nombre de point, durée de la FFT), d'ajouter une fenêtre d'apodisation (outil de traitement de signal expliqué dans la section suivante) et de faire varier également les paramètres d'étalonnage en

masse (masse de référence théorique et fréquence observée). D'autres onglets permettent aussi de faire varier la fréquence d'échantillonnage.

Ce logiciel permet donc une visualisation en direct des données, à chaque tir laser (one shot), mais aussi le chargement de tout spectre acquis avec ce logiciel. Il est possible de récupérer les données brutes (fichier codé en binaire) afin de les traiter avec le langage de programmation de son choix. La numérisation en amplitude s'effectue sur 12 bits.

2- **Fenêtres d'apodisation**

L'apodisation (ou fenêtrage) est un outil très couramment utilisé en traitement de signal. Il s'utilise sur un signal à durée limitée, présentant donc un nombre fini de points. Il va alors permettre, par définition, de fenêtrer le signal reçu. L'application de la FFT est déjà un fenêtrage de notre signal, sur lequel une fenêtre carrée est appliquée. Il n'est donc pas obligatoire d'ajouter une nouvelle fenêtre. Néanmoins, si on applique une nouvelle fenêtre, notre signal d'entrée sera différent et modifiera donc sa transformée de Fourier.

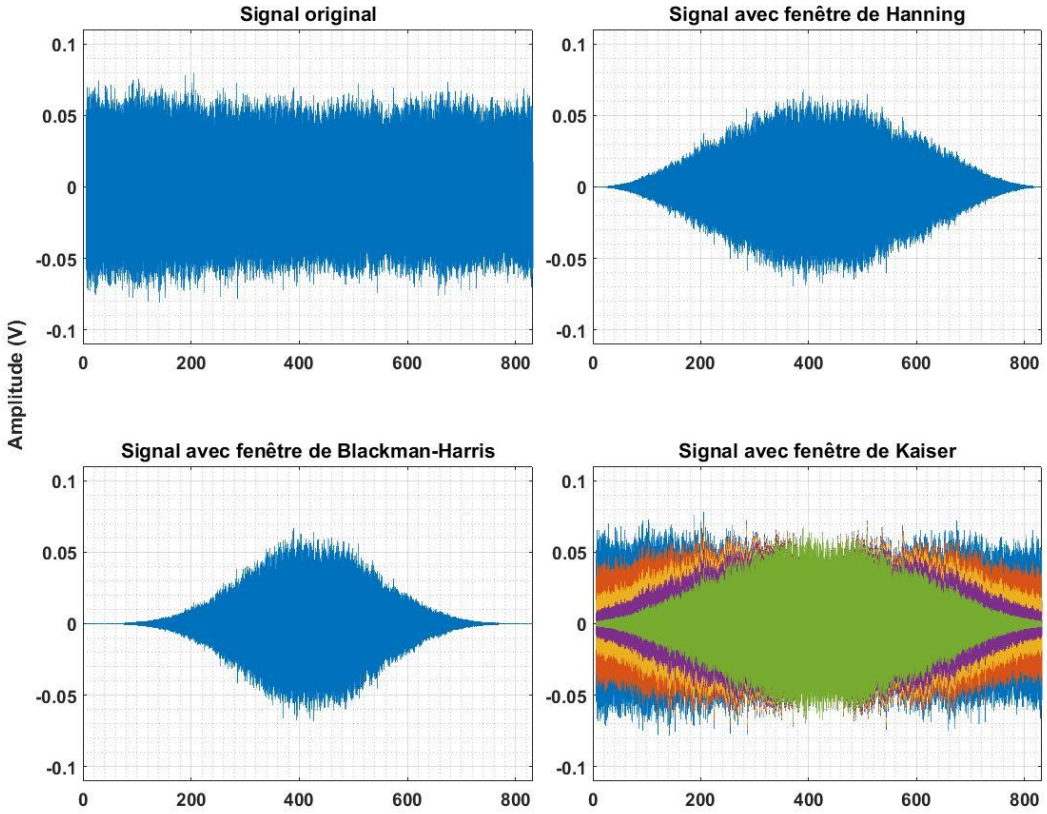


Figure 2-18 : Influence des fenêtres d'apodisation : Hanning, Blackman-Harris et Kaiser (du bleu au vert, β=0,5 ; 1,5 ; 2,5 ; 3,5 et 5,5) avec application de chacune des fenêtres sur le même signal CosmOrbitrap. La fenêtre en haut à gauche représente le signal initial sans application d'une fenêtre supplémentaire.

La Figure 2-18 présente donc certaines fenêtres : Hanning, Blackman-Harris et Kaiser (avec variation du paramètre β, influençant l'atténuation des lobes secondaires lors de la FFT de la fenêtre). On constate que dans tous les cas, par rapport à notre signal original, le signal avec fenêtre d'apodisation est tronqué à son début et à sa fin. Prenons l'exemple de la fenêtre de Hanning, la fenêtre proposée par le logiciel Alyxan et dont l'application sur notre signal est illustrée en haut à droite sur la Figure 2-18. Sa formule mathématique s'exprime de la façon suivante :

$$h(t) = \begin{cases} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\left(2\pi\frac{t}{T}\right) si\ t\ \in [0,T] \\ 0\ sinon \end{cases} \qquad \text{(Equation 2-12)}$$

Si l'intervalle [0,T] correspond à notre durée totale de signal, c'est-à-dire [0,838] ms, sur laquelle on effectue notre FFT alors pour t=0 et t=838, h(t) tendra vers 0 ce que l'on observe sur notre signal. D'une manière générale, chaque fenêtre tend à atténuer les bords du signal induisant une perte d'information. Avec l'ajout d'une fenêtre de Hanning, une diminution de la résolution en masse (calculée à mi-hauteur du pic) d'environ 20% est observée. Il est néanmoins très courant d'appliquer une fenêtre d'apodisation en traitement de signal, celle-ci permettant généralement l'amélioration de l'allure générale des pics détectés. Les fenêtres d'apodisation vont notamment avoir tendance à améliorer les pieds de pics (réduction du phénomène d'oscillations de Gibbs). Si le but est l'étude de pics de faibles intensités, se trouvant proche en masse d'un pic relativement intense, l'application d'une fenêtre peut alors se révéler très utile. Les fenêtres vont néanmoins être réservées à un post traitement spécifique (Harris, 1978).

Chapitre 3 Identification de molécules organiques avec le CosmOrbitrap

1 Le contexte de l'étude

Les collaborations entre le consortium CosmOrbitrap et d'autres équipes visant à développer un instrument spatial complet de spectrométrie de masse intégrant le CosmOrbitrap donnent à ce dernier une visibilité de plus en plus grande. Une étude comparative a ainsi été proposée par l'équipe HRMS de la JAXA (Japan Aerospace Exploration Agency). Cette équipe développe en effet un spectromètre de masse dédié au spatial de type MULTUM afin de répondre à l'AO concernant la mission OKEANOS à destination d'astéroïdes troyens, évoquée notamment à la fin du premier chapitre. Dans le but de comparer les performances analytiques de leur instrument avec le LAb-CosmOrbitrap (CosmOrbitrap couplé à une ionisation par ablation laser), deux échantillons organiques choisis par cette équipe de la JAXA nous ont été envoyés. Quelques milligrammes de ces deux échantillons organiques dénommés respectivement « A » et « B », ont été reçus. Le but de l'étude est alors de les identifier (formule brute et/ou nom du composé), à l'aide du LAb-CosmOrbitrap, sans informations préalables sur chacun d'entre eux. Reçus fin octobre 2015, nous avons envoyé notre attribution de molécules pour « A » et « B » fin décembre 2015 et les résultats ont été confirmés par l'équipe de la JAXA.

Cette étude démontre la capacité d'identification de molécules organiques par le LAb-CosmOrbitrap et le potentiel d'une telle configuration instrumentale pour une application spatiale. Mon premier article porte sur ce sujet : Selliez et al., 2018 « Identification of organic molecules with a laboratory prototype based on the Laser Ablation-CosmOrbitrap », dont la soumission est prévue cet été. La présentation des outils utilisés et la description de la méthodologie appliquée font l'objet de ce chapitre.

2 Méthodologie

La dénomination LAb-CosmOrbitrap (pour Laser Ablation- CosmOrbitrap) fait référence au banc de test tel que décrit dans le Chapitre 2. Tous les tests de cette étude ont été réalisés avec celui-ci.

Un retraitement des données acquises a ensuite été effectué à l'aide d'un logiciel appelé Attributor et développé par les collaborateurs de l'IPAG (inclus dans le consortium CosmOrbitrap). Ce logiciel, utilisant l'environnement Igor Pro, a été conçu pour l'analyse et la visualisation à l'aide d'outils analytiques appropriés, de données issues des mesures du spectromètre de masse à très haute résolution LTQ-Orbitrap XL. De la détection de pics à la soustraction du bruit et des artefacts de mesure, Attributor permet de calculer toutes les combinaisons de formules brutes à partir des éléments chimiques du tableau périodique que l'utilisateur sélectionne en paramètre d'entrée. Celles-ci sont ensuite comparées aux points expérimentaux d'un spectre de masse. Ceci permet alors

d'attribuer à un pic de rapport *m/z* donné diverses formules brutes potentielles, en précisant pour chacune d'entre elles l'écart à la masse du pic étudié, donnant ainsi une sorte d'indice de confiance sur l'attribution proposée. Cet outil est donc un calculateur permettant l'identification moléculaire de spectres de masse. Il est d'autant plus puissant que la résolution en masse, de l'instrument utilisé, est élevée. Les algorithmes sur lesquels se base Attributor sont décrits à ce lien : https://frodsite.wordpress.com/reasearch/attributor/. L'attribution moléculaire est quant à elle décrite plus en détail dans Danger et al., 2016. Dans le cas des travaux réalisés avec le banc de test LAb-CosmOrbitrap, l'avantage d'utiliser ce logiciel de post-traitement des données réside dans le fait qu'il reconnait le format de nos données brutes et qu'il est possible de les charger directement. L'application de la FFT est ensuite effectuée, sur une longueur de signal déterminée, avec application ou non d'une fenêtre de Hann. La calibration se fait facilement, en naviguant entre spectre en fréquence et spectre en masse.

L'un des outils de ce logiciel que nous avons le plus utilisé, dans le cadre de cette étude, est le diagramme de défaut de masse (DM) en fonction de la masse, abrégé par le terme « diagramme DMvM ». Comme son nom l'indique, ce diagramme représente le DM d'une ou plusieurs molécules, ainsi que des fragments présents, en fonction de leur masse. Le DM se définit comme la différence entre la masse exacte d'un élément et son entier le plus proche. L'alignement de certains points du diagramme permet de mettre en évidence la répétition de la perte ou d'un ajout d'un groupement moléculaire particulier. La différence en abscisse Δx entre les points indique la masse du groupement perdu ou ajouté tandis que la différence en ordonnée Δy renseigne sur le DM. L'information conjointe de ces écarts permet d'identifier précisément la nature du groupement. Ces alignements peuvent ainsi être considérés comme des signatures moléculaires. L'interprétation de ce type de diagramme a été décrite notamment dans Danger et al., 2013. Une fois le calcul des combinaisons lancé et l'attribution sur une molécule d'intérêt effectuée, Attributor va tenter d'identifier les fragments autour de la molécule principale, sur une gamme de masse définie par l'utilisateur.

Afin de confirmer l'attribution proposée par Attributor, une étude comparative de la fragmentation de la molécule en fonction des bases de données existantes est réalisée. La base de données du NIST (National Institute of Standards and Technology) regroupant des spectres de masse obtenus par impact électronique donne des comparaisons fiables concernant la façon dont fragmentent les molécules par rapport à nos spectres de masse obtenus par LAb-CosmOrbitrap, bien que la méthode d'ionisation soit différente. Les spectres de masse NIST sont obtenus dans des conditions expérimentales extrêmement stables (à énergie constante de 70 eV), donnant des résultats très reproductibles typiques de l'ionisation par impact électronique (comme décrit dans l'Annexe B). Les spectres de masse obtenus peuvent être considérés comme des standards. La Figure 3-1 illustre la comparaison entre un spectre de masse de l'adénine ($C_5H_5N_5$) obtenu en ionisation par ablation laser avec le prototype LAb-CosmOrbitrap (en haut, en rouge) et celui du NIST en impact électronique (en bas, en noir).

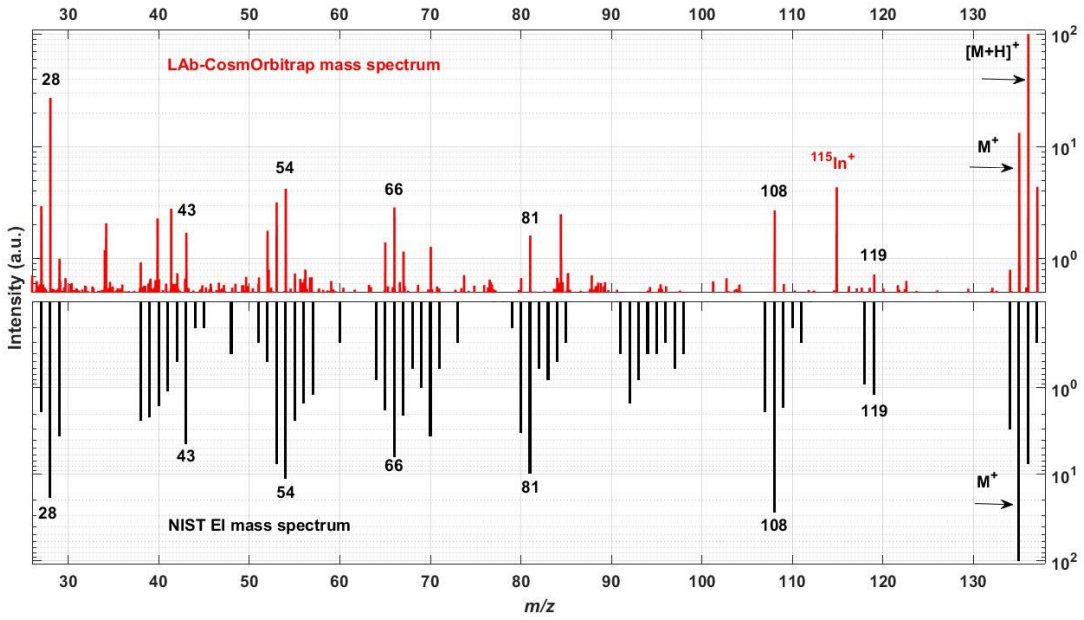


Figure 3-1 : Comparaison entre un spectre LAb-CosmOrbitrap (ionisation laser), spectre du haut en rouge, et un spectre NIST (impact électronique), spectre du bas en échelle inverse et en noir. Les deux spectres de masse correspondent à des spectres de l'adénine.

Comme évoqué dans le Chapitre 1, l'impact électronique et l'ionisation laser ne sont pas des méthodes d'ionisation dites « douces » et produisent, dans les deux cas, des ions moléculaires. La structure de ces ions est assez instable du fait de la perte d'un électron du nuage électronique les entourant. Ces ions moléculaires fragmentent alors facilement, expliquant que ces deux types d'ionisation permettent d'observer les mêmes fragments principaux. L'adénine, dont l'ion moléculaire est noté M^+, s'observe à *m/z* 135, sur chacun des deux spectres de masse.

Le spectre obtenu par LAb-CosmOrbitrap montre également un pic à *m/z* 136 correspondant à l'ion protoné noté $[M+H]^+$. Ces pics protonés sont représentatifs de l'ionisation par ablation laser qui va « casser » la structure moléculaire et favoriser l'attachement d'un proton sur la molécule mère. Sur le spectre NIST, le pic à *m/z* 136 correspond quant à lui à un isotopologue, la protonation de l'ion parent ne s'observant pas en impact électronique. Concernant les autres pics observés, notamment les plus intenses correspondant aux fragments principaux, on constate que ceux-ci sont situés aux mêmes masses sur chacun des deux spectres. Deux d'entre eux sont observables aux rapports *m/z* 28 et 108. Celui à *m/z* 108 peut être interprété comme la perte d'un groupement HCN de l'ion moléculaire parent (masse théorique du groupement HCN égale à 27,0109 u, donnant un ion fragment à *m/z* 108,0436). Le fragment observé à *m/z* 28 est quant à lui attribué à $HCNH^+$ (à masse théorique de 28,0182 u et observé à *m/z* 28,0189). Les intensités de ces pics de fragmentation sont néanmoins différentes entre ces deux spectres, du fait du caractère destructeur de l'ablation laser. D'autres différences notoires sont observées, dues à la méthode de préparation des échantillons. En effet, pour les spectres de masse tirés du NIST, l'échantillon d'adénine est un échantillon gazeux alors que, pour l'étude par le LAb-CosmOrbitrap, l'échantillon d'adénine est un échantillon solide déposé sur un support métallique,

ici de l'indium. On observe donc sur le spectre de masse rouge de la Figure 3-1 le pic de l'indium à *m/z* 115.

Ce type de dépôt présente également l'avantage de favoriser la formation d'adduits entre l'échantillon étudié et le support sur lequel il est déposé, le laser ionisant à la fois l'échantillon organique et le porte-échantillon métallique. Le spectre de masse LAb-CosmOrbitrap présenté en Figure 3-2 montre l'observation, sur le même spectre, de l'ion positif de l'indium (l'isotope majeur à *m/z* 115 et le second isotope à *m/z* 113), de l'ion moléculaire de l'adénine à *m/z* 135 (M^+) et de l'ion protoné ($[M+H]^+$ à *m/z* 136) mais aussi un pic à la masse nominale 250 u, correspondant à un adduit de l'ion positif de l'indium et de l'adénine moléculaire neutre, dénommé $[In+M]^+$. Le fait de détecter le support du porte-échantillon permet une calibration interne en masse.

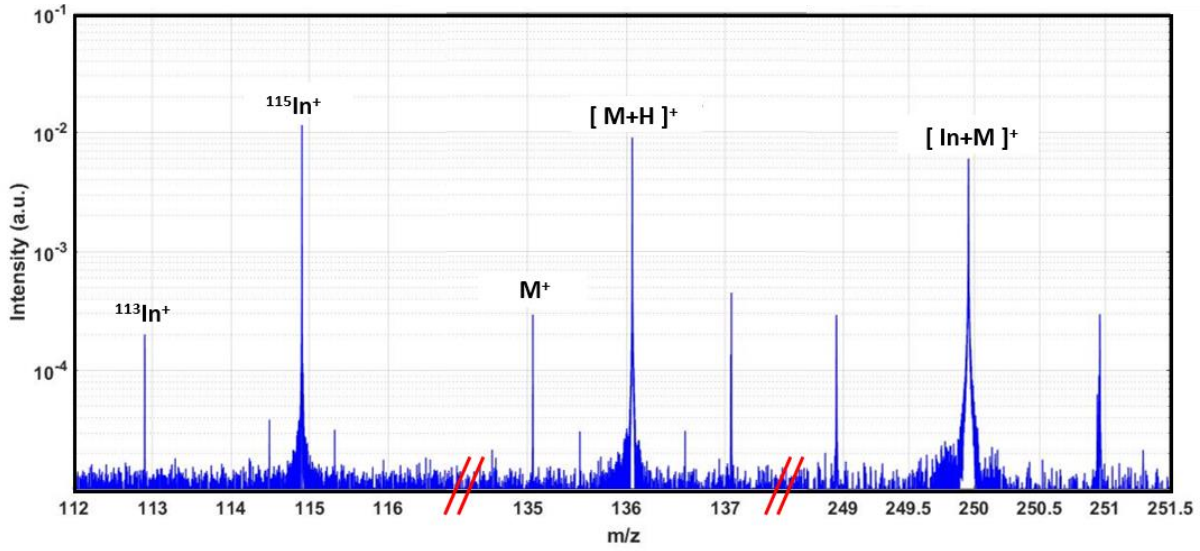


Figure 3-2 : Regroupement de trois zones d'intérêt d'un même spectre de masse afin de mettre en évidence la présence de l'adénine (échantillon étudié, visible en ion moléculaire M^+ et protoné $[M+H]^+$) au milieu, de l'indium (support sur lequel est pressé l'échantillon, observation des deux isotopes) à gauche et de l'adduit formé entre l'adénine et l'indium, noté $[In+M]^+$, à droite.

Cette formation d'adduits présente un avantage dans l'identification de la masse parente de l'espèce d'intérêt, qu'il est de fait possible de retrouver en soustrayant la masse du support. Elle est également observée dans d'autres techniques de spectrométrie de masse (Bhardwaj and Hanley, 2014; Carrasco et al., 2016; Le Roy et al., 2015).

En configuration « laboratoire », la présence du pic d'indium peut également être un indicateur de position sur le porte-échantillon. Il peut ainsi indiquer que le tir laser ne se fait pas sur l'échantillon mais uniquement sur le support ou, s'il apparait après plusieurs tirs, que l'échantillon a été complètement détruit à cette position précise du porte-échantillon et qu'il faut donc se déplacer légèrement par une rotation de la canne de transfert.

3 Expériences sur les échantillons « inconnus »

1- Préparation des échantillons

Les échantillons se présentent sous forme de paillettes blanches (échantillon « A ») et verdâtres (échantillon « B »), comme illustré sur la photo A de gauche de la Figure 3-3, relative à l'échantillon « A ». Le nombre de tests est contraint par la faible quantité d'échantillon reçue de l'équipe HRMS de la JAXA. Pour chaque échantillon, quelques paillettes sont déposées sur un support d'indium préalablement nettoyé à l'acétone (PanReac, 99,9%, Grosseron) et au n-hexane (PanReac, 99,0%, Grosseron) afin de limiter les risques de contamination et de détection de pics non relatifs à l'échantillon. Le dépôt de paillettes est ensuite pressé à l'aide d'un mortier en agate pour incrustation dans l'indium (photo B, Figure 3-3). Il est à noter que l'épaisseur de dépôt est inhomogène et que nous ne possédons pas d'instrument adéquat pour la mesurer.

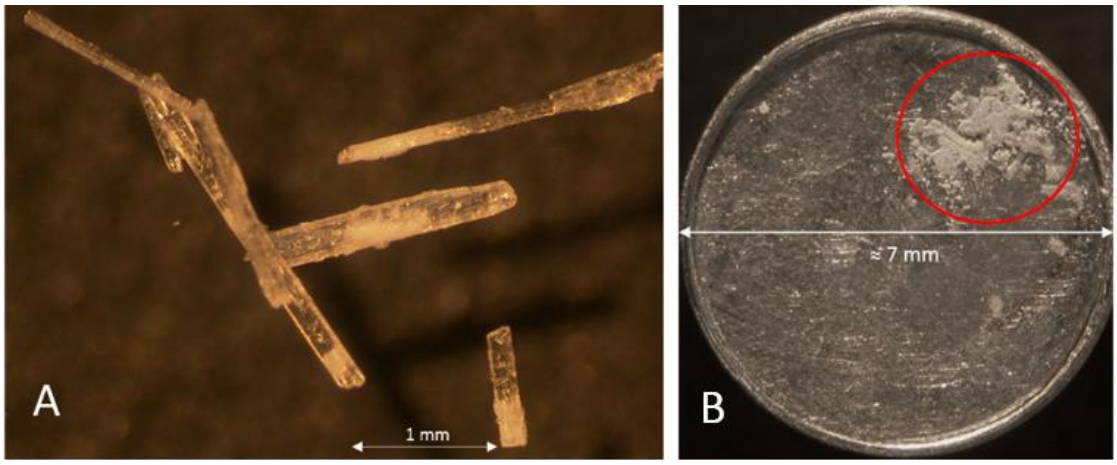


Figure 3-3 : (A) Photo de quelques paillettes relatives de l'échantillon « A » prise à la loupe binoculaire. (B) Photo d'un porte-échantillon présentant une surface d'indium sur laquelle les paillettes d'échantillon « A » ont été déposées puis pressées.

2- Premiers spectres obtenus à l'aide du LAb-CosmOrbitrap

La méthodologie employée pour les analyses a été décrite dans la partie précédente. Des tirs laser successifs sont effectués sur chaque échantillon. Plusieurs déplacements par rotations successives du porte-échantillon ont permis d'ioniser une surface « neuve » de l'échantillon et également de bénéficier de la formation d'adduits, avantage mentionné précédemment offert par la méthode de dépôt employé.

Sans aucune information sur les molécules étudiées (incluant la gamme de masse d'intérêt) une première visualisation directe du spectre global sur une large gamme de masse est réalisée, avec l'outil Alyxan, pour chaque échantillon afin de détecter les pics pertinents. La durée de traitement FFT appliquée est de 832 ms.

a) Hypothèses concernant l'échantillon « A »

Différents types de spectres de masse de l'échantillon « A » ont été enregistrés : certains où l'on observe le pic d'indium, d'autres où le support n'est pas visible. Des pics sont observés jusqu'à environ *m/z* 450 u (Figure 3-4). Il apparait très rapidement qu'un massif de pics, localisé entre 50 et 250 u, est très répétable. Nous pouvons supposer que ce massif de pics est donc lié à l'échantillon étudié. Une certaine variabilité est néanmoins observée, en termes de position et d'intensité des pics au sein de ce massif.

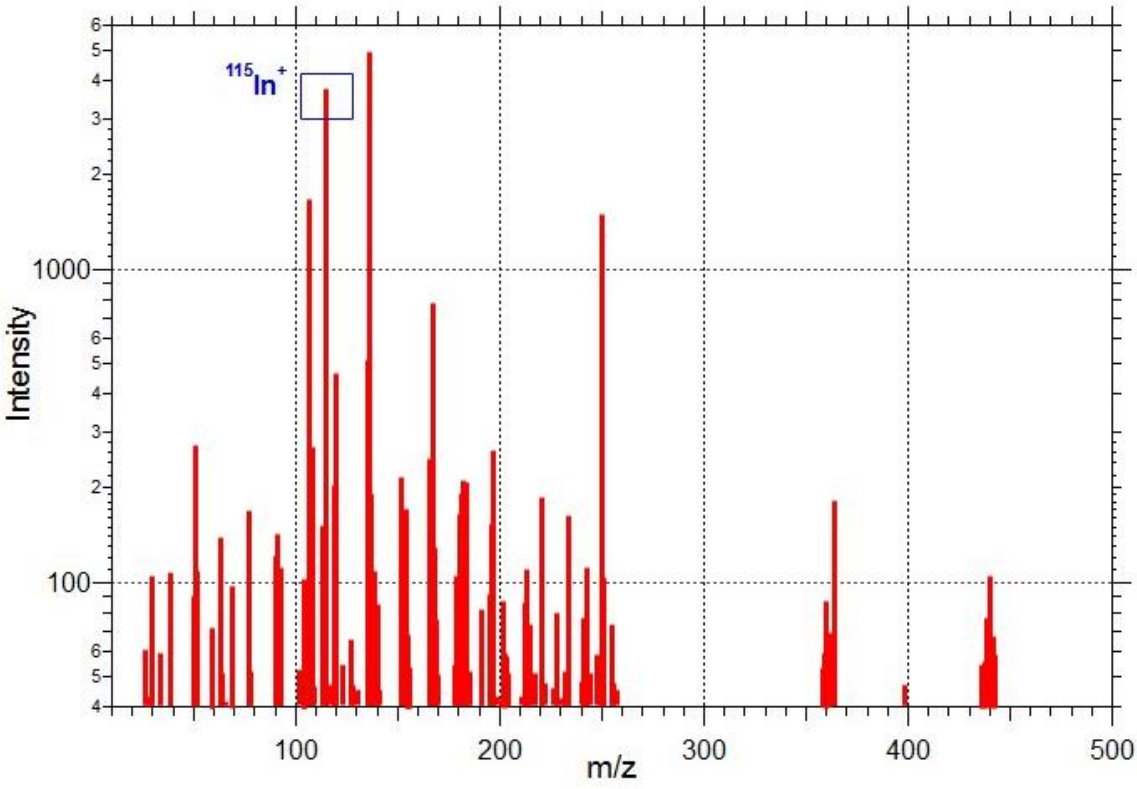


Figure 3-4 : Spectre de masse global pour l'échantillon « A » entre 10 et 500 u. La position du pic d'indium est indiquée par le carré bleu.

La Figure 3-4 est un exemple de spectre récurrent enregistré pour l'échantillon « A », pour lequel le support est visible (localisé par le carré bleu). Le pic à *m/z* 250 est assez intense. Deux autres pics à masses plus élevées (masses nominales 364 et 440 u) sont également observables. Ceux-ci sont cependant peu répétables. Trois hypothèses peuvent alors être émises : (i) l'un des pics aux masses nominales plus élevées de 364 et 440 u est l'ion protoné relatif à l'échantillon et dont le massif observé aux plus basses masses en est la fragmentation, (ii) le pic protoné relatif à l'échantillon est localisé dans le massif de pics entre 50 et 250 u et les deux pics à 364 et 440 u représentent des adduits entre l'échantillon et le support d'indium ou (iii) aucun pic protoné, ni adduits, ne sont formés et les pics observés sont tous des pics de fragmentation.

Après une calibration interne sur l'ion positif d'indium (*m/z* 114,903 u), des écarts de masses sont calculés entre les différents pics observés. Ces calculs sont possibles grâce à la très bonne résolution

en masse de notre analyseur (précision à quatre chiffres derrière la virgule). Les écarts de masses les plus fréquemment détectés représentent des écarts de masses de 11,9999 u ; 14,0028 u et 15,9946 u indiquant la présence de carbone, d'azote et d'oxygène. Un écart d'environ 32 u retient notre attention, car celui-ci peut nous permettre de vérifier la présence ou non de soufre. Précisément, l'écart calculé est de 31,9831 u. A cette précision, la perte (ou l'ajout) de deux atomes d'oxygène (31,9898 u) est plus probable, ce qui permet finalement d'écarter la présence de soufre (31,9721 u) dans notre échantillon. A ce stade, nous sommes donc à la recherche d'une molécule de type CHON pour l'échantillon « A ».

b) Hypothèses concernant l'échantillon « B »

Différents types de spectres de masse sont également enregistrés pour l'échantillon « B ». A l'inverse des spectres de masse obtenus pour l'échantillon « A », ceux de l'échantillon « B » sont très reproductibles. Tous présentent notamment un paquet de six groupements de pics entre 350 et 440 u (Figure 3-5). Le pic d'indium, bien que peu intense, est également visible (Figure 3-5, spectre de gauche, carré bleu) indiquant que notre tir laser s'est effectué à l'interface entre l'échantillon et le support. Du fait de la répétabilité des pics observés, notre attention s'est concentrée sur celui le plus intense, c'est-à-dire à 431,1796 u. En supposant que ce pic est celui de notre molécule mère protonée, l'ion moléculaire devrait être situé une unité de masse plus basse. Nous observons effectivement un pic à 430,1690 u (présentant donc un écart en masse de 1,0106 u avec notre pic à *m/z* 431, proche de la masse d'un atome d'hydrogène de 1,0078 u).

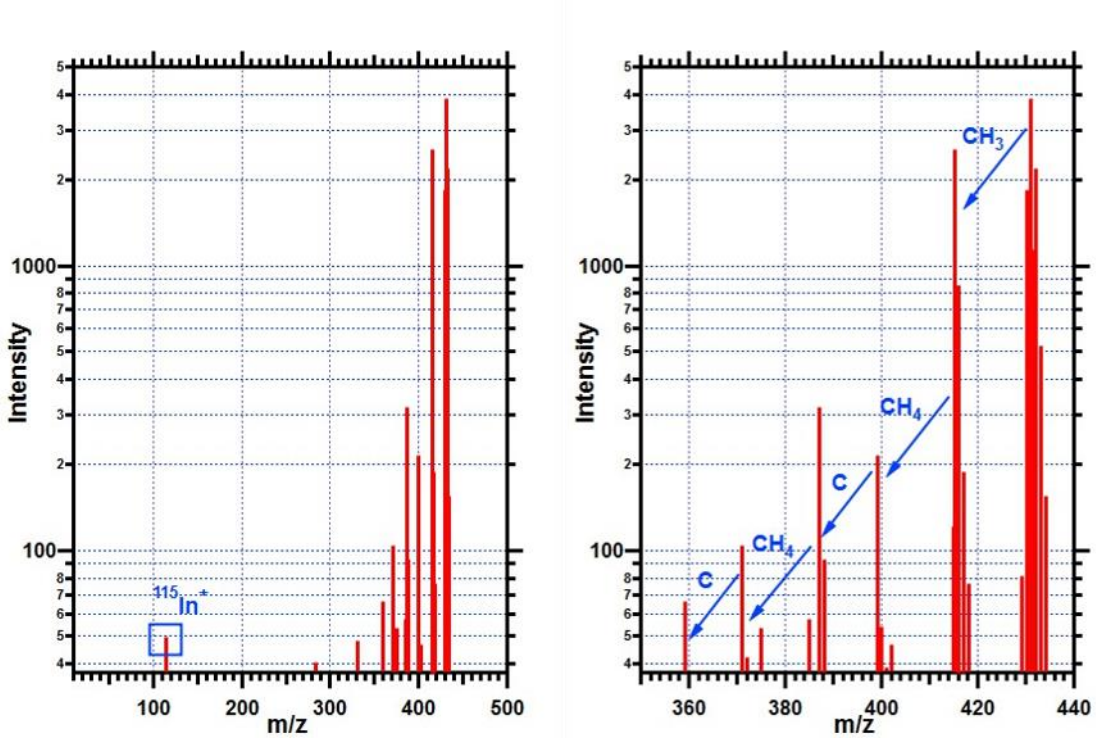


Figure 3-5 : Spectre de masse global pour l'échantillon « B ». A gauche, zoom du spectre de masse entre 10 et 500 u, avec un carré bleu indiquant la localisation du pic d'indium. A droite, zoom sur les six groupements de pics spécifiques et répétables

entre 350 et 440 u. Entre les maximums de chacun de ces six groupements sont indiqués les formules brutes des groupements moléculaires perdus (calculées à partir des écarts de masse).

Nous nous sommes ensuite intéressés aux isotopologues potentiellement présent aux masses nominales 432, 433 et 434 u. Tout d'abord, les écarts de masses de chacun de ces pics avec le pic parent protoné hypothétique, à 431,1796 u, peuvent être interprétés comme des échanges au sein de la même molécule d'un ^{12}C par un ^{13}C, puis de deux ^{12}C par deux ^{13}C et finalement de trois ^{12}C par trois ^{13}C. Les intensités décroissantes de ces pics sont concordantes avec la probabilité également décroissante de plusieurs échanges ^{13}C dans la même molécule.

A *m/z* 432,1813 la forte intensité du pic indique que la molécule mère est probablement constituée d'une grande quantité de carbone (on peut estimer approximativement 30 atomes de carbone pour obtenir cette intensité de signal).

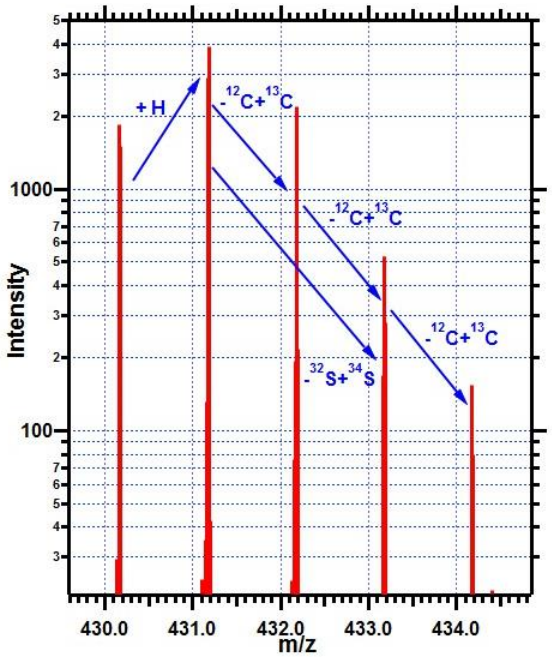


Figure 3-6 : Spectre de masse de l'échantillon « B » centré sur le groupement de pics le plus intense visible sur le spectre précédent. Sur ce spectre les pics observés sont situés entre les rapports m/z 430 et 434. En bleu est indiqué la nature de l'échange isotopique entre deux pics. L'ajout du proton entre les m/z 430 et m/z 431 est également noté.

Au rapport nominal *m/z* 433, un double pic est observé. Le pic à *m/z* 433,1832 a déjà été interprété comme l'échange de deux ^{12}C par deux ^{13}C. Le pic situé à *m/z* 433,1736 présente un écart de masse de 1,994 u avec le pic parent protoné. Cet écart de masse pourrait correspondre à plusieurs éléments potentiellement présents dans la molécule « B » analysée: le chlore (1,9970 u), le soufre (1,9958 u), le nickel (1,9955 u) et le fer (1,9953 u). Si l'un de ces éléments est présent dans l'échantillon « B », le pic à *m/z* 433,1691 pourrait donc contenir respectivement du ^{37}Cl, du ^{34}S, du ^{60}Ni ou du ^{58}Fe. Les abondances théoriques du ^{37}Cl et du ^{60}Ni sont très éloignées de l'intensité du pic à *m/z* 433,1736 (respectivement presque 25% et 26% contre une moyenne sur plusieurs spectres d'environ 10% pour notre pic expérimental) ce qui élimine ces deux candidats. Concernant la présence du fer, un signal devrait également être observé à *m/z* 432,1801, correspondant alors à la présence de l'isotope ^{57}Fe, ce qui n'est pas le cas éliminant donc aussi cet élément. Finalement, le soufre est l'élément le plus

cohérent en termes d'écart en masse et d'intensité relative par rapport à l'ion protoné, à *m/z* 433,1736 (avec une abondance théorique de 4,5%). A ce stade, nous sommes donc à la recherche d'une molécule de type CHS pour l'échantillon « B ».

Ces deux échantillons nous amènent à adopter une démarche différente concernant leur étude. L'échantillon « A » montre une grande variabilité et une certaine difficulté dans l'identification de l'ion parent. La présence d'adduits entre molécule organique et indium est supposée. Les écarts de masse calculés entre certains pics du spectre ont également confirmé la recherche d'une molécule de type CHON. Les tirs sur l'échantillon « B » ont à l'inverse montré des spectres très reproductibles permettant d'identifier un potentiel ion parent et ses isotopologues. L'étude de ces derniers suppose un grand nombre d'atomes de carbone dans la molécule et la présence de soufre. Dans les deux cas, les spectres ont été calibrés sur l'indium. Un deuxième traitement de ces données, tant pour l'échantillon « A » que pour l'échantillon « B », à l'aide du logiciel Attributor a donc pour but de confirmer ces premières hypothèses mais également d'approfondir notre étude pour finalement établir une liste de candidats potentiels pour chacune des deux molécules recherchées.

4 Le retraitement des données à l'aide d'un logiciel dédié HRMS

1- Retraitement de l'échantillon « A »

Comme expliqué précédemment, la formation d'adduits entre l'échantillon et le support du porte-échantillon peut permettre d'obtenir indirectement des informations concernant la masse parente de la molécule étudiée. Une représentation particulièrement utile afin de mettre ce phénomène en évidence est l'utilisation du diagramme DMvM. La Figure 3-7 est le diagramme DMvM correspondant au spectre proposé en Figure 3-4. La couleur et la taille des points sont proportionnelles au logarithme de l'intensité de chaque ion. Deux contributions principales se détachent : une première contribution présentant un DM positif et une deuxième avec un DM négatif. La contribution en DM positif pourrait être attribuée à des molécules organiques. En effet, par convention, le DM du carbone est égal à 0 mais ceux de l'hydrogène et de l'azote sont respectivement de +0,0078 et +0,0031. Parmi ces éléments composant majoritairement les molécules organiques seulement l'oxygène possède un DM négatif (-0,0051). Pour une molécule de type CHON, nous pouvons nous attendre à un DM positif.

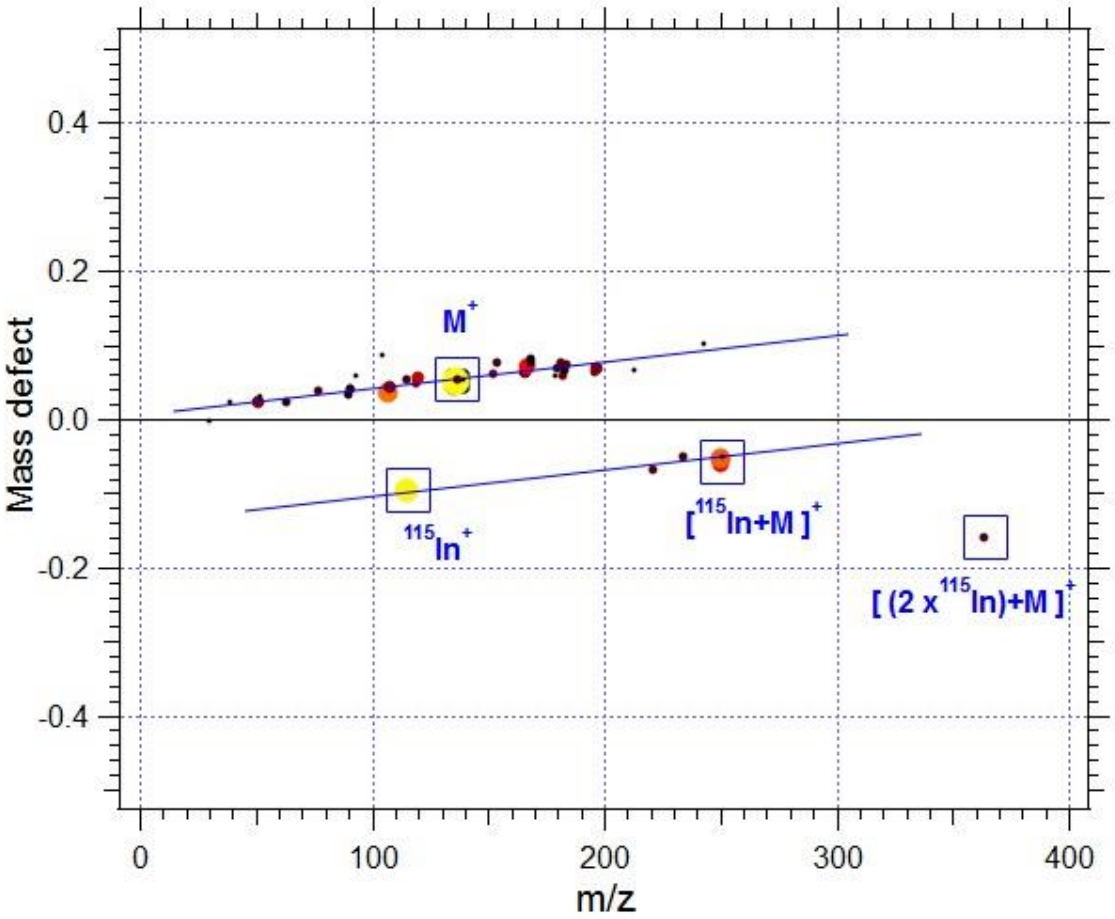


Figure 3-7 : Diagramme DMvM relatif au spectre de l'échantillon « A ». Le point jaune, encadré en bleu, correspond au pic de l'indium. Les autres points encadrés sont des hypothèses émises suite à l'étude de ce diagramme et seront vérifiées dans la section suivante. La taille et la couleur des points sont proportionnelles au logarithme de l'intensité de chaque ion.

Concernant la contribution en DM négatif, le point relatif à l'indium est observé (en jaune sur le diagramme) avec un défaut de masse négatif attendu de -0,0962. Un autre point à DM négatif d'intensité notable est observé vers un rapport nominal m/z 250. Dans la partie précédente (Figure 3-4) l'hypothèse d'un adduit a déjà été proposée pour ce point. En soustrayant la masse théorique d'un ^{115}In à *m/z* 249,9455 nous obtenons une masse hypothétique pour le pic parent de 135,0417 u. Le calcul est cohérent avec l'observation d'un pic à la *m/z* 135,0426 sur le spectre de masse. Il est intéressant de noter également la présence d'un point à *m/z* 363,8398 pouvant correspondre à un adduit constitué de deux ions ^{115}In. Les pics observés respectivement aux masses 249,9455 et 363,8398 u représentent ainsi des adduits de la forme $[In+M]^+$ et $[2*In+M]^+$. Concernant l'adduit impliquant deux ^{115}In, nous devons soustraire un proton au composé organique M. Ce phénomène est en cours d'étude. Le pic observé à la masse 135,0426 u pourrait donc correspondre à l'ion moléculaire parent de notre échantillon « A ». L'analyse avec le LAb-CosmOrbitrap génère généralement des ions protonés de l'échantillon étudié, comme expliqué précédemment. Un pic plus intense, présentant un écart de 1,0080 u (c'est-à-dire proche de la masse d'un hydrogène : 1.0078 u), est bien observé à *m/z* 136,0506.

Fort de la détermination possible de l'ion moléculaire parent à *m/z* 135,0426 et de l'ion protoné parent à m/z 136,0506, nous avons ensuite considéré le pic présent à *m/z* 137 comme un isotopologue de

l'ion protoné parent. Un double pic est observé. En se basant sur les écarts de masse avec l'ion protoné, nous pouvons identifier respectivement le remplacement d'un ^{14}N par un ^{15}N (correspondant au premier pic, avec un écart de masse calculé de 0,9963 u) et d'un ^{12}C par un ^{13}C (deuxième pic, avec un écart de masse calculé de 1,0034 u). Aucun pic n'est observable à *m/z* 138. Cette masse aurait pu représenter un second isotopologue, illustrant le remplacement d'un ^{16}O par un ^{18}O. Cette absence de pic souligne une absence ou un faible nombre d'atomes d'oxygène dans la molécule. Nous supposons plutôt un faible nombre d'oxygène, du fait de la mise en évidence d'écarts de masse liés à cet élément dans le massif de pics entre 50 et 250 u. Ayant également supposé antérieurement la présence d'azote et cet ion protoné parent étant à une masse paire (*m/z* 136), la règle de l'azote permet de supposer que la molécule « A » contient un nombre impair d'azote.

2- **Retraitement de l'échantillon « B »**

De nombreuses hypothèses ont déjà pu être émises concernant cet échantillon, suite à l'étude préliminaire des spectres et notamment grâce à la répétabilité des résultats obtenus. D'une façon analogue à l'étude réalisée pour l'échantillon « A », c'est la représentation en DMvM proposée par Attributor que nous avons utilisé. Le diagramme DMvM relatif à l'échantillon « B » est présentée en Figure 3-8. Sur celui-ci, nous retrouvons les groupements de pics spécifiques observés aux *m/z* nominaux 415, 399, 387, 371 et 359. Ces points sont alignés sur une même droite permettant d'interpréter cette tendance comme la signature moléculaire de la perte successive de C_xH_y depuis l'ion moléculaire présent à m/z 430.

Le spectre dont est tiré le diagramme DMvM de la Figure 3-8 (différent du spectre global présenté en Figure 3-5) nous permet d'observer, en plus des six groupes de pics spécifiques, des fragments ressortant à plus basses masses, notamment entre les rapports *m/z* 100 et 140 (encadrés sur la Figure 3-8). Le point n°1 possède un DM de 0,0702 et un rapport *m/z* de 105,0702. Sa différence de masse avec le point n°2 est très exactement de 27,9943 u, proche de la masse d'un groupement CO (27,9949 u). Le DM du carbone étant, pour rappel, égal à 0, la différence de DM entre ces deux points devrait donc être égale au DM de l'oxygène (0,0051). Le point n°2 est situé à *m/z* 133,0645 avec un DM de 0,0645. La différence entre 0,0702 et 0,0645 donne 0,0057 proche du défaut de masse de l'oxygène, confirmant la présence de cet élément dans la molécule « B ». A ce stade, l'échantillon « B » serait de la forme CHOS.

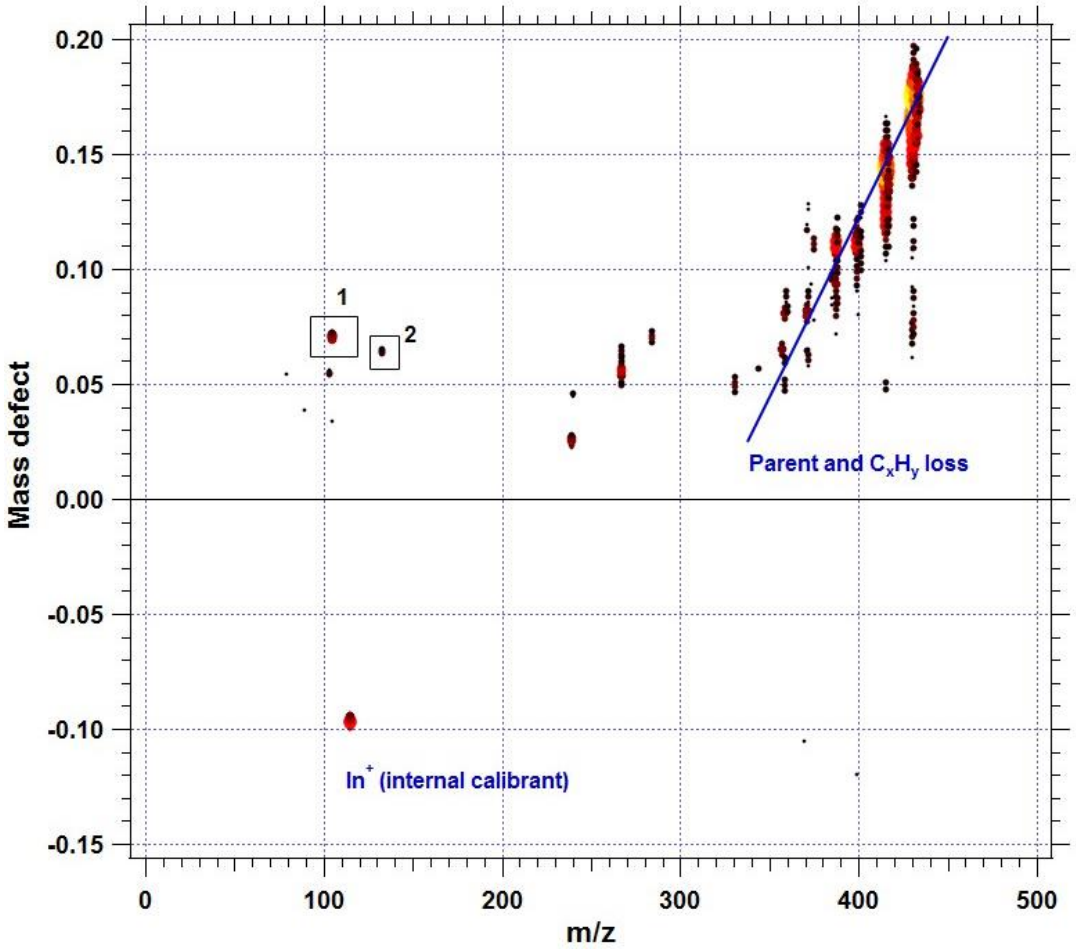


Figure 3-8 : Diagramme DMvM relatif à un spectre de l'échantillon « B » (spectre différent de celui présenté en Figure 3-5) afin d'observer plus de pics de fragmentation à des masses plus basses que 350 u. Le point rouge en DM négatif représente le pic d'indium. La droite bleue identifie une possible signature moléculaire de C_xH_y. Les points 1 et 2 sont encadrés afin de faciliter leur observation car ils représentent ceux sur lesquels un calcul de différence de masse et de DM ont été effectués.

La mise en évidence d'éléments (C, H, O et N pour la molécule « A » et C, H, O et S pour la molécule « B ») ainsi que des hypothèses concernant leur nombre d'occurrence dans les deux molécules étudiées, associées aux hypothèses sur la masse des ions parents, permettent à Attributor de calculer toutes les combinaisons possibles sur la base des indications données. Les résultats proposés par le logiciel ainsi que notre manière de discriminer les différents candidats sont expliqués dans la section 5.

5 Identification et confirmation

Concernant l'échantillon « A », les hypothèses sont donc les suivantes :

- une molécule mère à m/z 135,0426 et son ion protoné à *m/z* 136,0506 ;
- une molécule de type CHON ;
- peu d'atomes d'oxygène ;
- un nombre impair d'atomes d'azote.

Ces indications sont donc les paramètres d'entrée dans Attributor. Une molécule avec un rapport *m/z* nominal de 136 u pourrait contenir un nombre maximum de 11 carbones (si la molécule n'était composée exclusivement que de cet élément). L'élément carbone est donc ajusté dans une gamme d'occurrence allant de 0 à 11, l'élément azote de 0 à 9 et l'élément oxygène de 0 à 4. Pour l'hydrogène, sa gamme d'occurrence est fixée de 0 à 1000 sans modification possible. Après avoir arbitrairement limité le nombre de candidats à 10, on peut alors lancer le calcul par Attributor. Dans les dix candidats proposés par le logiciel, le premier présente une précision à moins d'1 ppm et le dixième à plus de 71 ppm. En limitant les candidats à ceux présentant une précision à moins de 15 ppm, nous pouvons donc en retenir seulement trois, dont les formules brutes et les précisions sont consignées dans le Tableau 3-1.

Formule brute	Précision (ppm)
$H_6C_6N_3O^+$	-0,99596
$H_8C_8O_2^+$	8,8018
$H_4C_4N_6^+$	-10,794

Tableau 3-1 : Liste de candidats proposés par Attributor pour l'attribution d'une formule brute relative à l'échantillon « A ». Les candidats listés sont uniquement ceux présentant une précision en masse inférieure à 15 ppm (soit ici trois candidats). En rouge sont indiqués les candidats éliminés car ne respectant pas les hypothèses émises concernant cette molécule suite à l'étude du spectre de masse et du diagramme DMvM. En vert est indiqué celui respectant toutes les hypothèses et représentant donc le candidat le plus sérieux.

Les deuxième et troisième candidats sont éliminés tous deux du fait de l'absence, respectivement, de l'azote et de l'oxygène dans leur formule brute. Ces deux éléments ont été mis en évidence par (i) les écarts de masses calculés entre les différents pics entre 50 et 250 u ainsi que (ii) l'étude de l'isotopologue à *m/z* 137,0469 (pour l'azote). Le candidat restant est donc $C_6H_5N_30+H$ avec une précision proche du ppm. En recherchant cette formule brute sur le NIST, deux molécules sont proposées : le 2H-Imidazo[4,5-b]pyridin-2-one,1,3-dihydro- et le 1H-Benzotriazole,1-hydroxy-. C'est vers cette deuxième molécule que notre choix s'est porté, de par la correspondance entre de nombreux fragments (comparaison entre le spectre LAb-CosmOrbitrap et le spectre d'impact électronique du NIST en Figure 3-9) mais aussi pour la présence plus particulière d'un fragment à *m/z* 119,0477 (absent de la fragmentation de la première molécule proposée par le NIST). Ce fragment correspond à celui du benzotriazole ($C_6H_5N_3$) et son écart de masse avec la molécule mère moléculaire est celui d'un oxygène. Cette molécule, dont le nom plus simplifié est HOBt, est en effet un dérivé du

benzotriazole. Sous sa forme anhydre, ce composé organique est explosif. Cette information explique d'ailleurs la variabilité observée sur les spectres enregistrés, du fait de la structure assez instable de la molécule. L'observation confirmée d'un adduit entre HOBt et ^{115}In à *m/z* 249,9455 nous incite à considérer les pics observés au-dessus de *m/z* 136 et jusqu'à *m/z* 365 comme des recombinaisons possibles entre les différents fragments d'HOBt ainsi que les fragments d'HOBt avec le support d'indium. L'ion moléculaire est donc situé à une masse théorique de 135,0432 u et l'ion protoné à 136,0510 u, observé avec une précision de -0,99596 ppm sur le spectre LAb-CosmOrbitrap avec une calibration interne sur l'indium.

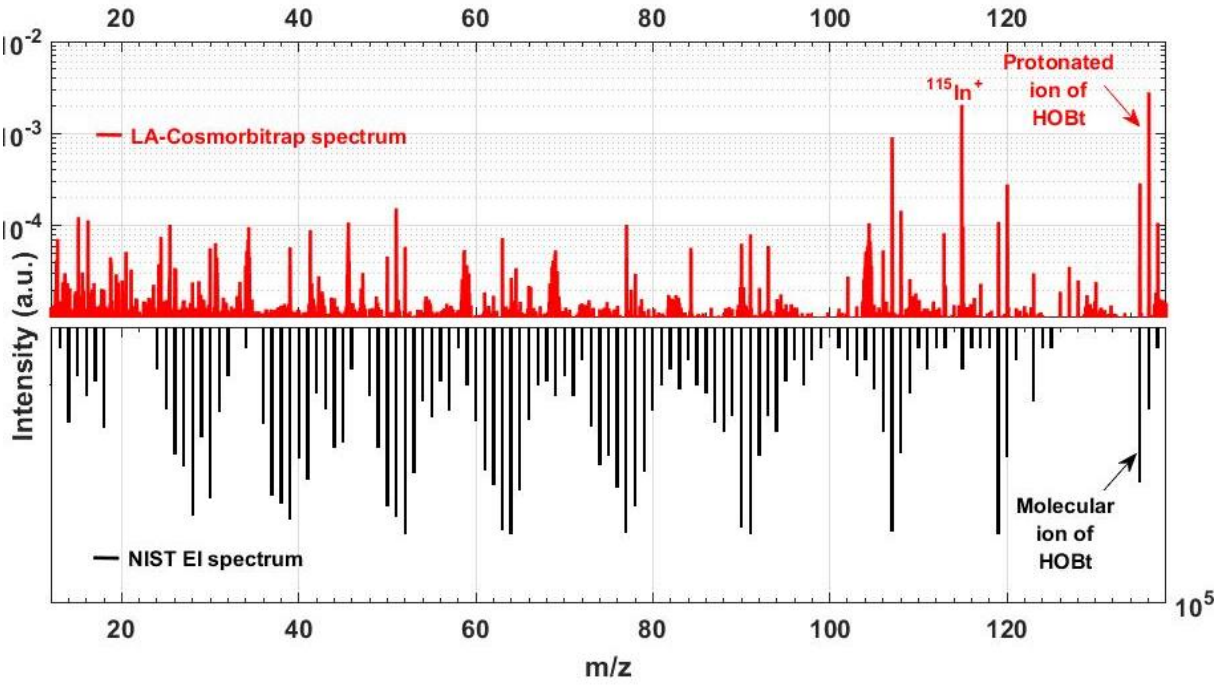


Figure 3-9 : Comparaison entre spectre de masse CosmOrbitrap (spectre du haut, en rouge) et spectre de masse du NIST (spectre du bas, en échelle inverse et en noir) concernant HOBt. Le pic d'indium est indiqué sur le spectre CosmOrbitrap, ainsi que l'ion protoné. Non indiqué sur le spectre CosmOrbitrap mais bien présent sur les deux spectres, l'ion moléculaire est mis en évidence sur le spectre du NIST.

Concernant l'échantillon « B », les hypothèses émises précédemment sont les suivantes :

- Une molécule mère à *m/z* 430,1690 et son ion protoné à *m/z* 431,1796 ;
- Une molécule au moins de type CHOS (la présence de soufre a été mise en évidence par l'étude de l'isotopologue présumé à *m/z* 433,1736 et la présence d'oxygène grâce à l'analyse des fragments sur le diagramme DMvM du spectre) ;
- Si présent, un nombre pair d'atomes d'azote, et dans ce cas une molécule recherchée de type CHONS ;
- Un faible nombre d'atomes de soufre, du fait de la faible intensité de l'isotopologue relatif à cet élément.

Ces paramètres servent donc d'entrée dans Attributor pour l'échantillon « B ». Une molécule à la masse 431,1796 u ne pouvant contenir plus de 35 atomes de carbone, la gamme d'occurrence de cet

élément est ajustée de 0 à 35. Celle du soufre de 0 à 3, celle de l'oxygène de 0 à 3 également, et celle de l'azote de 0 à 6 pour n'écarter aucune possibilité. Concernant l'hydrogène, sa gamme est à nouveau prise de 0 à 1000, sans modification possible. Nous obtenons 45 propositions de candidats présentant une précision à moins de 15 ppm (voir Tableau 3-2).

Formule brute	Précision (ppm)	Formule brute	Précision (ppm)
$H_{23}C_{34}^{+}$	-0,65988	$H_{152}C_{18}N_1O_3^{+}$	-8,5476
$H_{156}C_{15}N_1O_3S_1^{+}$	-0,77352	$H_{23}C_{29}N_2O_2^{+}$	-9,9879
$H_{279}C_{10}N_1O_1^{+}$	-0,87093	$H_{279}C_5N_3O_3^{+}$	-10,199
$H_{27}C_{26}N_2O_2S_1^{+}$	-2,2138	$H_{33}C_{18}N_5O_1S_3^{+}$	10,243
$H_{150}C_{21}N_2^{+}$	-2,3112	$H_{285}C_2N_4S_2^{+}$	11,585
$H_{283}C_2N_3O_3S_1^{+}$	-2,4248	$H_{150}C_{16}N_4O_2^{+}$	-11,639
$H_{29}C_{21}N_5O_1S_2^{+}$	2,4687	$H_{162}C_7N_4O_2S_3^{+}$	11,683
$H_{281}C_5N_4S_1^{+}$	3,8116	$H_{35}C_{21}O_3S_3^{+}$	-12,718
$H_{154}C_{13}N_4O_2S_1^{+}$	-3,8651	$H_{158}C_{16}O_1S_2^{+}$	-12,815
$H_{158}C_{10}N_4O_2S_2^{+}$	3,909	$H_{21}C_{27}N_5O_1^{+}$	-13,079
$H_{277}C_8N_4^{+}$	-3,9625	$H_{158}C_{15}N_2S_2^{+}$	13,237
$H_{162}C_{13}O_1S_3^{+}$	-5,0409	$H_{277}C_3N_6O_2^{+}$	-13,291
$H_{25}C_{24}N_5O_1S_1^{+}$	-5,3053	$H_{35}C_{20}N_2O_2S_3^{+}$	13,334
$H_{154}C_{18}N_2S_1^{+}$	5,4628	$H_{29}C_{27}N_1S_2^{+}$	-14,255
$H_{281}N_6O_2S_1^{+}$	-5,5163	$H_{162}C_8N_2O_3S_3^{+}$	-14,369
$H_{31}C_{23}N_2O_2S_2^{+}$	5,5602	$H_{150}C_{15}N_6O_1^{+}$	14,412
$H_{33}C_{24}N_1S_3^{+}$	-6,4812	$H_{285}C_3N_2O_1S_2^{+}$	-14,466
$H_{289}N_2O_1S_3^{+}$	-6,6922	$H_{27}C_{20}N_6O_3S_1^{+}$	14,51
$H_{23}C_{23}N_6O_3^{+}$	6,7361	$H_{287}C_4N_1O_1S_2^{+}$	14,677
$H_{283}C_7N_1O_1S_1^{+}$	6,903	$H_{164}C_9N_1O_3S_3^{+}$	14,774
$H_{160}C_{12}N_1O_3S_2^{+}$	7,0004	$H_{31}C_{28}S_2^{+}$	14,888
$H_{27}C_{31}S_1^{+}$	7,1141	$H_{33}C_{19}N_3O_2S_3^{+}$	-15,809
$H_{160}C_{11}N_3S_3^{+}$	-8,1325		

Tableau 3-2 : Liste de candidats proposés par Attributor pour l'attribution d'une formule brute relative à l'échantillon « B ». Les candidats listés sont uniquement ceux présentant une précision en masse inférieure à 15 ppm (soit ici 45 candidats). Le code couleur est le même que pour le tableau précédent. Les candidats en bleu dans ce tableau sont ceux dont les hypothèses non respectées concernent l'azote, or cet élément n'ayant pas été mis en évidence précédemment, les candidats ne sont pas complètement exclus.

Un nombre considérable de ces candidats est éliminé très rapidement (formules brutes en rouge dans le tableau) car les propositions correspondent à des formules brutes aberrantes (généralement liées à un nombre bien trop élevé d'atomes d'hydrogène ou ne respectant pas les hypothèses énoncées

précédemment). Les formules brutes marquées en bleu représentent celles que l'on éliminerait du fait du non-respect des hypothèses liées à l'azote. Celles-ci sont marquées distinctement, la présence de cet élément n'ayant pu être clairement identifiée à ce stade. Nous obtenons ainsi quatre candidats : $H_{26}C_{26}N_2O_2S+H$, $H_{30}C_{23}N_2O_2S_2+H$, $H_{34}C_{20}N_2O_2S_3+H$ et $H_{26}C_{20}N_6O_3S+H$. Le premier candidat reste le plus intéressant du fait de sa très bonne précision en masse (d'environ 2 ppm). Suite à une recherche effectuée à nouveau sur la base de données du NIST, une seule molécule correspondant à cette formule brute est trouvée. Les 6 groupes de pics spécifiques dans la gamme de masse [350-440] u sont facilement reconnaissables et pourraient malgré tout permettre de discriminer plusieurs molécules. Notre choix se porte ainsi sur le 2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazolyl)thiophene également appelé BBOT. La comparaison des deux spectres (LAb-CosmOrbitrap et NIST) est présentée en Figure 3-10.

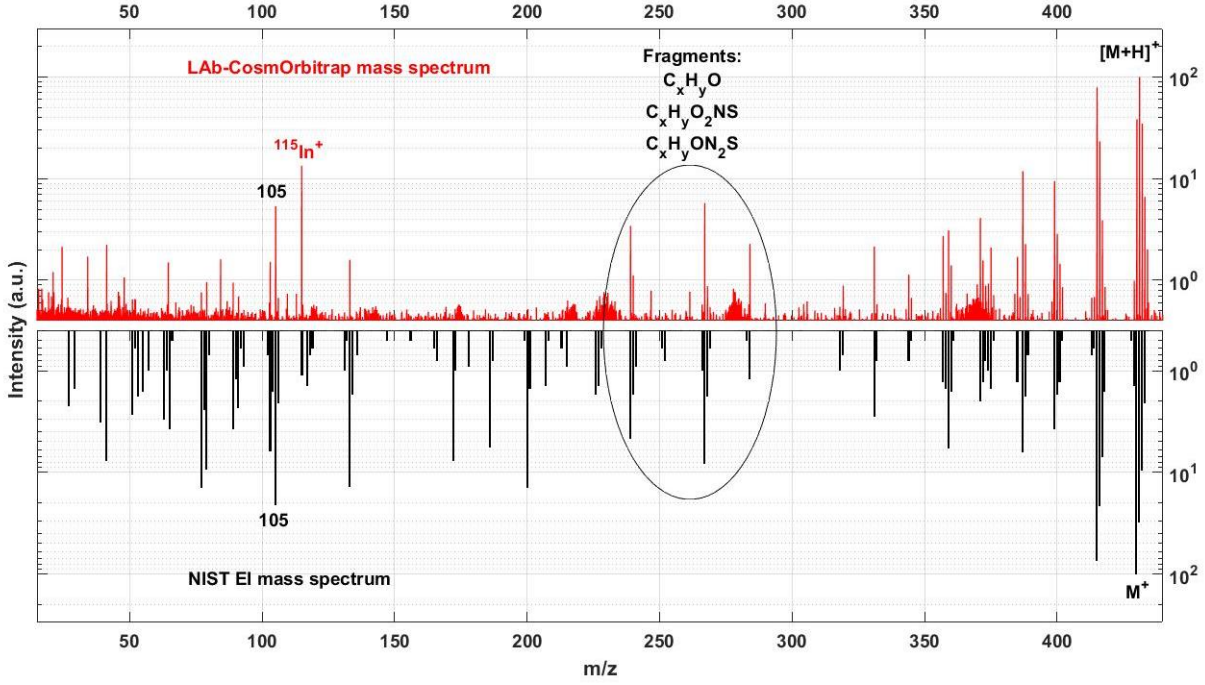


Figure 3-10 : Comparaison entre spectre de masse LAb-CosmOrbitrap (spectre du haut, en rouge) et spectre de masse du NIST (spectre du bas, en échelle inverse et en noir) concernant BBOT. A nouveau, le pic d'indium est indiqué sur le spectre CosmOrbitrap, ainsi que l'ion protoné. L'ion moléculaire est indiqué sur le spectre du NIST (mais bien présent sur les deux spectres).

En plus des six groupes de pics spécifiques visibles et comparables sur les deux spectres, le pic à *m/z* 105,0702 (point n°1 sur le diagramme DMvM en Figure 3-8) est également observable. Des fragments de la forme C_xH_yO, $C_xH_yO_2NS$ et $C_xH_yON_2S$ sont identifiables entre 100 et 300 u et peuvent également être retrouvés sur le DMvM (Figure 3-11), par le calcul de leur DM. Le fragment à *m/z* 267,0570 peut ainsi être interprété comme $C_{15}H_{11}N_2OS$ ce qui correspond à une perte de $C_{11}H_{15}O$ depuis l'ion parent moléculaire. Ce dernier présente donc une masse théorique de 430,1709 u et son ion protoné de 431,1787 u, observé à -2,2138 ppm sur notre spectre avec une calibration interne sur l'indium.

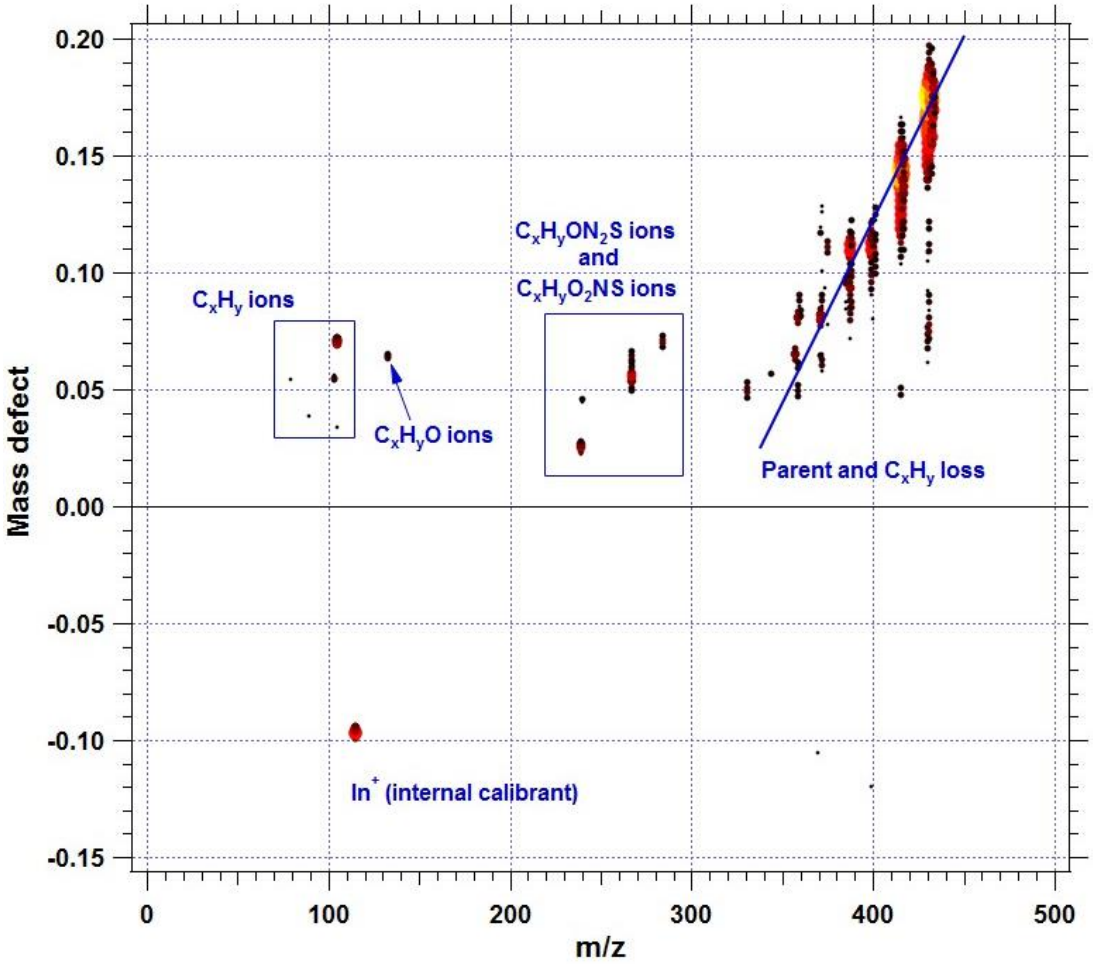


Figure 3-11 : Diagramme de DMvM identique à celui présenté en Figure 3-8, avec identification des formules brutes générales des points (fragments du BBOT) présents entre 50 et 300u (suite à l'attribution du BBOT à l'échantillon « B »).

Après envoi des résultats à l'équipe HRMS de la JAXA, ceux-ci ont confirmé nos attributions. Les performances analytiques de notre prototype LAb-CosmOrbitrap, notamment en termes de résolution et de précision en masse, associées à un outil d'analyse spécifique de données HRMS donnent ainsi toutes les clefs nécessaires à l'identification de molécules organiques. Dans le cadre d'un instrument spatial basé sur cette technique, cette étude met en lumière les atouts et les capacités de l'ionisation laser ablative associée au CosmOrbitrap. Elle met également en évidence les difficultés que pourrait apporter l'analyse d'un composé assez instable, comme l'a été HOBt, et donne ainsi des indications sur les données nécessaires devant être transmises par télémétrie pour permettre une analyse efficace.

6 Leçons pour l'identification en contexte spatial

La capacité d'identification moléculaire qu'offre un spectromètre de masse spatial est un atout majeur et un prérequis pour les sélections actuelles d'instruments pour les futures missions. Cette étude a démontré le potentiel d'une configuration somme toute assez simple qu'est le LAb-CosmOrbitrap à répondre à cette problématique, en laboratoire, suivant une méthodologie regroupant plusieurs étapes. Elle apporte également de précieux indices afin de transposer cette méthodologie « labo » vers une méthodologie « spatiale ». Un des points clefs est notamment la préparation des échantillons. Comme démontré dans ce chapitre, l'interaction entre l'échantillon et le support, par la formation d'adduits, a été d'une extrême importance car elle a permis de dériver dans le cas de l'échantillon « A » un rapport *m/z* hypothétique de l'ion moléculaire parent duquel a découlé l'identification de la molécule. Dans le cas des deux échantillons, le support a également permis une calibration interne d'après laquelle les précisions en masse ont pu être calculées (recalage des masses expérimentales à l'aide d'une masse connue et dont la présence est assurée). Le choix du support sur lequel sera déposé l'échantillon à analyser dans le cas d'un instrument spatial sera donc d'une grande importance.

Une variabilité est observée durant nos tests, pour le même échantillon entre différents tirs laser et bien entendu pour deux échantillons différents. Les propriétés intrinsèques des échantillons induisent des réactions différentes à l'ionisation laser à 266 nm. Le potentiel d'ionisation tout comme l'absorbance des divers échantillons à une longueur d'onde donnée jouent tous deux sur cette variabilité inter échantillons. Une connaissance de ces paramètres associée à des spectres caractéristiques ionisation laser/CosmOrbitrap (au sein d'une base de données par exemple), en régime d'ablation mais également de désorption, permettrait une comparaison directe des motifs principaux et des motifs de fragmentation.

Concernant la réaction d'un même échantillon suite à plusieurs tirs laser, c'est essentiellement l'interaction laser-matière qui entre en jeu et qui est plus difficile à contrôler. En effet, à chaque tir laser, la surface de l'échantillon va changer car creusée par le faisceau laser (ionisation destructive). La surface ionisée étant différente à chaque tir, il est difficile de contrôler le plasma ainsi créé et ceci provoque une certaine variabilité intra-échantillon. Le meilleur moyen de s'affranchir de cette variabilité est de faire en sorte que le faisceau laser incident rencontre à chaque tir une surface la plus comparable possible au tir précédent. Ceci est possible, à nouveau du fait de la préparation de l'échantillon. Un système de presse, comme celui utilisé en laboratoire pourrait être envisagé. Un bras robotique, à l'image de celui utilisé dans l'instrument COSIMA (Cometary Secondary Ion Mass Analyser) (Kissel et al., 2007) de la mission Rosetta, pourrait permettre de presser l'échantillon sur le support, avant exposition au laser. Dans le cas de COSIMA, le bras robotique, appelé aussi TMU (pour Target Manipulator Unit), était principalement destiné à déplacer la cible portant l'échantillon vers le COSISCOPE (microscope intégré dans l'instrument) et vers le système d'ionisation, non pour presser l'échantillon sur la cible. La limitation d'un tel système réside dans la quantité récupérable d'échantillon à analyser. Dans le cas d'une surface, même petite, tapissée de l'échantillon à analyser,

une rotation de la cible pourrait être envisagée pour que le faisceau laser ne rencontre jamais deux fois le même point à la surface.

Etant au fait de cette variabilité, nos façons de procéder pour nous en affranchir en laboratoire pourraient donc être mimées par le système de collecte et de préparation d'échantillon au sein de l'instrument spatial.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été obtenus en appliquant une méthodologie de laboratoire, par la comparaison de plusieurs spectres de masse pour chacun des deux échantillons, afin d'en retirer le maximum d'information. Le but principal était en effet de mettre en évidence les capacités d'identification moléculaire de la configuration instrumentale LAb-CosmOrbitrap. Après l'étude de ses performances analytiques dont fait l'objet le chapitre suivant, le Chapitre 5 tendra à montrer une étude plus représentative d'un contexte d'analyse chimique *in situ.*

Chapitre 4 Performances analytiques du prototype en conditions de pression optimales puis dégradées

D'une manière générale l'instrumentation de spectrométrie de masse nécessite de travailler sous vide à une pression suffisamment basse pour que l'instrument fonctionne de façon optimale. Un vide plus ou moins poussé permet de raréfier les collisions entre molécules et gaz résiduel au sein des chambres (ou enceintes) dans lesquelles sont effectuées (i) l'ionisation de l'échantillon et (ii) l'analyse en masse. Le matériau constituant l'enceinte à vide doit aussi répondre à certains critères afin de garantir le maintien de cette pression dans le temps. Des gaz résiduels peuvent être présents à l'intérieur de la chambre ou piégés directement dans le matériau constituant l'enceinte. Or, il est nécessaire que les parois internes de la chambre interagissent le moins possible avec les molécules contenues, plus particulièrement lors d'une analyse. Pour éliminer ces gaz résiduels avant utilisation de l'instrument (nous pouvons parler de dégazage), la technique d'étuvage (ou désorption thermique) consistant en une élévation forte de la température est généralement utilisée. Les gaz restant « collés » aux parois vont être désorbés puis éliminés de la chambre par le système de pompage. Toute surface additionnelle est susceptible d'induire une interaction entre paroi et gaz c'est pourquoi il faut veiller à limiter le nombre d'éléments présents à l'intérieur de la chambre. Une fois l'enceinte « dégazée » au maximum, le gaz résiduel sera l'eau (humidité) jusqu'à environ 10^{-8} mbar, puis l'hydrogène à partir de 10^{-9} mbar (bien qu'en très infime proportion).

Si l'on prend l'exemple du prototype LAb-CosmOrbitrap tel que décrit dans le Chapitre 2, la première chambre où s'effectue l'ionisation de l'échantillon est maintenue à 10^{-8} mbar tandis que la deuxième chambre où se trouve la cellule Orbitrap et où s'effectue l'analyse en masse est maintenue à 10^{-9} mbar. Le vide à l'intérieur de ces deux chambres peut ainsi être qualifié d'ultra vide (car inférieur à 10^{-7} mbar). Les deux chambres à ultravide du prototype sont en acier inoxydable (Figure 2-8). Les gaz résiduels majoritaires dans notre cas sont l'eau et le diazote. Comme évoqué précédemment, un système de pompage va permettre de vider l'air présent dans la chambre. Une pompe dite « primaire » va nous permettre d'atteindre un vide primaire à environ 10^{-3} mbar. Ensuite, deux pompes « turbo moléculaire » (une pour chaque chambre : ionisation et analyse) nous permettront de pousser le vide à un vide secondaire puis à l'ultra vide, comme illustré en Figure 4-1. Une fois l'ultra vide atteint, le libre parcours moyen des molécules peut atteindre le km. Le libre parcours moyen se définit comme la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions. Cette distance augmente lorsque la pression diminue. A l'inverse, à pression plus élevée cette distance diminue, ce qui signifie que la fréquence de collision entre molécules est plus importante.

Le schéma de notre système de pompage, avec les pressions associées à chaque sous-système, est ainsi présenté en Figure 4-1. Ce système nous permet d'atteindre les 10^{-9} mbar nécessaires au bon fonctionnement de l'analyseur, en laboratoire.

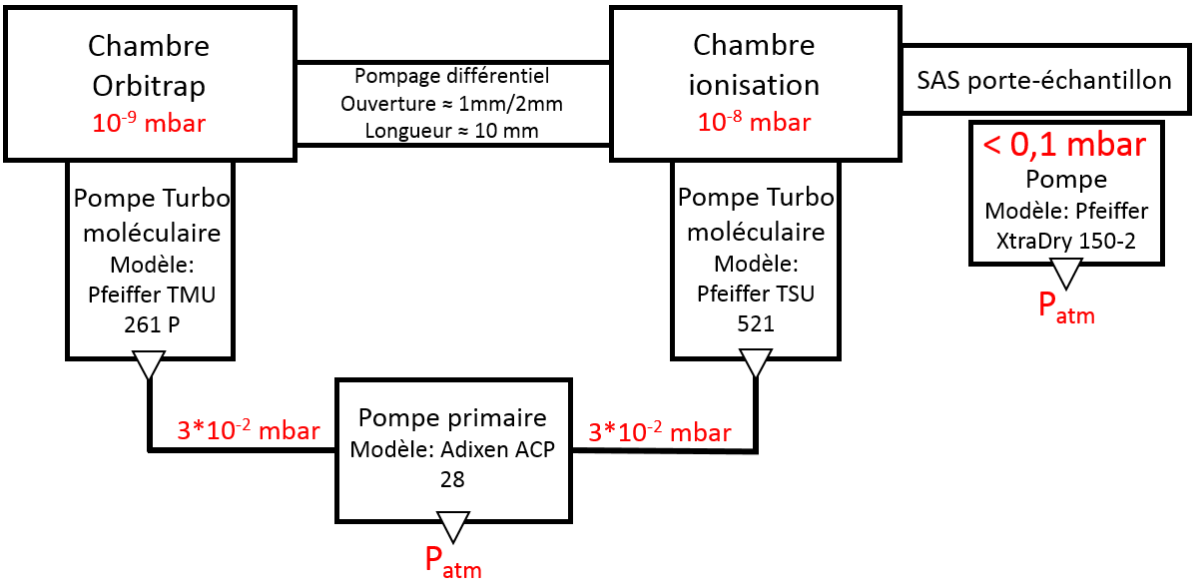


Figure 4-1 : Schématisation du système de pompage des deux chambres à vide du prototype de laboratoire avec les pressions associées.

A l'heure actuelle, pour un instrument spatial, adjoindre un système de pompage capable de réaliser de l'ultra vide est un véritable challenge. De nombreux instruments, notamment des spectromètres de masse, ont déjà embarqué, en vol, des systèmes de pompage qui étaient nécessaires à leur fonctionnement. Nous pouvons reprendre l'exemple de l'instrument GCMS à bord du module Huygens, de la mission Cassini-Huygens. Cet instrument nécessitait, pour son système d'ionisation, un vide de 5.10^{-4} mbar sans lequel le nombre d'ions produits aurait été insuffisant pour l'analyse (Niemann et al., 2002). Néanmoins, une pression de 10^{-4} mbar représente un vide poussé et non un ultra vide. Il faut aussi prendre en compte que l'embarquement d'un système de pompage représente une charge utile supplémentaire. La taille, la complexité et les besoins de vide à atteindre du système de pompage dépendent cependant également de la nature de l'objet céleste visité, de l'environnement dans lequel va se situer l'instrument et des objectifs scientifiques que l'on souhaite réaliser. Lorsque la mission a pour cible des objets à atmosphère très peu dense, comme par exemple des astéroïdes ou des comètes, il n'est alors pas nécessaire d'adjoindre des systèmes de pompage aux spectromètres de masse embarqués. Pour l'exemple, lors de la mission cométaire Rosetta, des pressions de l'ordre de 10^{-9} mbar ont pu être mesurées dans l'environnement proche de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, durant les phases d'escorte de la comète (Hoang et al., 2017). Au contraire, si nous reprenons l'exemple du GCMS présent à bord du module Huygens qui est descendu dans l'atmosphère de Titan, l'embarquement d'un système de pompage était indispensable du fait de la pression d'1,5 bar soit 1500 mbar enregistrée à la surface.

Dans un contexte de future mission à destination de Titan, une étude de performances analytiques du CosmOrbitrap, en fonction de la pression dans sa chambre à vide, a donc été menée. Cette étude s'est effectuée sur différentes molécules organiques. Une première étude approfondie a été réalisée en condition de pression optimale (pour rappel, 10^{-8} mbar dans la chambre d'ionisation et 10^{-9} mbar dans la chambre de la cellule Orbitrap) pour s'assurer de la reproductibilité des résultats. La résolution en

masse, la précision en masse et les rapports isotopiques ont été mesurés et calculés en se basant sur une étude de répétabilité regroupant plus de cents spectres. Dans le cadre de cette étude, le terme « précision en masse » (dont les formules pour le calcul de son erreur seront données dans la section dédiée) fait référence à l'exactitude de la mesure (une erreur de 0 ppm indiquant que la masse exacte est atteinte) ainsi que sa précision, c'est-à-dire sa dispersion autour de son exactitude. Les résultats sont essentiellement présentés à l'aide d'un outil statistique appelé « boite à moustache » et permettant notamment de rendre compte de la dispersion au sein d'un jeu de données. Pour l'étude de ces différentes performances analytiques, la calibration en masse s'est tout d'abord effectuée sur l'espèce d'intérêt puis sur le support de l'échantillon (indium ou aluminium), afin de rendre compte de l'impact de la différence de masse entre l'espèce calibrant le spectre et l'espèce étudiée. Cette étude tend à simuler une analyse *in situ* avec un calibrant interne, comme le serait le support de l'échantillon.

Puis, après dégradation de la pression dans les deux chambres du prototype (d'ionisation et de la cellule Orbitrap), une seconde étude centrée sur les performances de la résolution en masse de certaines molécules organiques a été menée. Nous nous sommes focalisés sur cette performance analytique en particulier car (i) il s'agit de l'un des premiers critères qui a motivé le développement d'un analyseur en masse spatial basé sur l'Orbitrap et que (ii) les autres performances analytiques telles que la précision en masse et les rapports isotopiques sont impactées par la valeur de la résolution en masse. Toujours dans un contexte de future spatialisation d'un spectromètre de masse intégrant le CosmOrbitrap, cette étude est fondamentale car elle conditionne la nécessité d'embarquer ou non un système de pompage.

1 Etude approfondie des performances analytiques à pression optimale

1- Méthodologie expérimentale

Cette étude a été conduite sur trois molécules organiques :

- La molécule HOBt (ou 1H-Benzotriazole,1-hydroxy-) de formule brute $C_6H_5N_3O$;
- La molécule BBOT (ou 2,5-Bis(5-tert-butyl-2-benzoxazoly')thiophene) de formule brute $C_{26}H_{26}N_2O_2S$;
- Et la molécule d'adénine de formule brute $C_5H_5N_5$.

Les molécules HOBt et BBOT sont respectivement les échantillons « A » et « B » dont l'identification a fait l'objet du chapitre précédent. Sans être des composés liés à l'étude de Titan ni des molécules représentatives d'un environnement extraterrestre particulier, elles restent avant tout des molécules organiques azotées et soufrées à des masses assez élevées ce qui rend leur étude intéressante et pouvant tout à fait se comparer à des composés organiques azotés et/ou soufrés déjà mis en évidence en mission spatiale, dans l'atmosphère de Titan par exemple.

L'adénine a également fait l'objet de cette étude de répétabilité. En effet, ce composé organique d'intérêt prébiotique a déjà été testé avec le LAb-CosmOrbitrap et a permis notamment de démontrer la formation d'adduits entre molécule organique et support métallique ainsi que la comparaison positive des motifs de fragmentation entre les spectres obtenus avec le LAb-CosmOrbitrap et ceux référencés sur la base de données du NIST. Les résultats de ces études sont illustrés dans le chapitre précédent. Défini comme une base azotée ou nucléique, on retrouve l'adénine notamment dans l'ADN sous forme de nucléotide (association d'une base nucléique, d'un ose et d'un groupe à trois phosphates). Cette molécule a également été détectée dans les analogues d'aérosols de Titan (Hörst and Tolbert, 2014), ce qui lui confère un intérêt exobiologique.

La méthode de dépôt est restée la même que durant les tests d'identification (Chapitre 3), c'est-à-dire un faible dépôt d'échantillon solide (sous forme de poudre pour l'adénine et de paillettes pour HOBt et BBOT) sur un support d'indium, pressé ensuite par un mortier en agate. Les tirs laser successifs effectués pour l'analyse de l'échantillon ont nécessité des déplacements rotatifs de la canne de transfert, du fait de la destruction progressive de l'échantillon organique. L'enregistrement du spectre s'est basé sur la détection de l'ion parent protoné (*m/z* théorique 136,0510 pour HOBt, *m/z* théorique 431,1787 pour BBOT et *m/z* théorique 136,0623 pour l'adénine) au-dessus du niveau de bruit. Au total, 166 spectres ont été enregistrés pour HOBt, 271 pour le BBOT et 92 pour l'adénine.

2- Evolution de la résolution en masse en fonction du rapport m/z et du temps d'acquisition

Comme observé généralement en spectrométrie de masse, la résolution en masse $\frac{m}{\Delta m_{50\%}}$ diminue en fonction du rapport *m/z* du composé étudié. Dans le cas de la technologie Orbitrap, cette résolution en masse décroit en racine carrée du rapport *m/z*. La loi de puissance suivante exprime l'évolution de la résolution en masse $\frac{m}{\Delta m}$ en fonction de *m/z* (Makarov, 2000) selon l'Equation 4-1:

$$\frac{m}{\Delta m_{50\%}} = k * \left(\frac{m}{z}\right)^{-\frac{1}{2}} \qquad \text{(Equation 4-1)}$$

L'évolution de la résolution en masse obtenue avec une durée FFT de 832 ms (sans application d'une fenêtre d'apodisation) en fonction du rapport m/z de l'adénine, de HOBt et du BBOT est présentée en Figure 4-2. On retrouve également sur ce graphique les ions CNH_2^+ (*m/z* 28,0189), $C_6H_5N_3^+$ (*m/z* 119,0477), $C_{15}H_{11}N_2OS^+$ (*m/z* 267,0570) et $C_9H_9O^+$ (*m/z* 133,0645) qui sont des fragments des molécules organiques étudiées. L'élément carbone peut aussi être observé sur certains spectres, sa résolution en masse est donc indiquée.

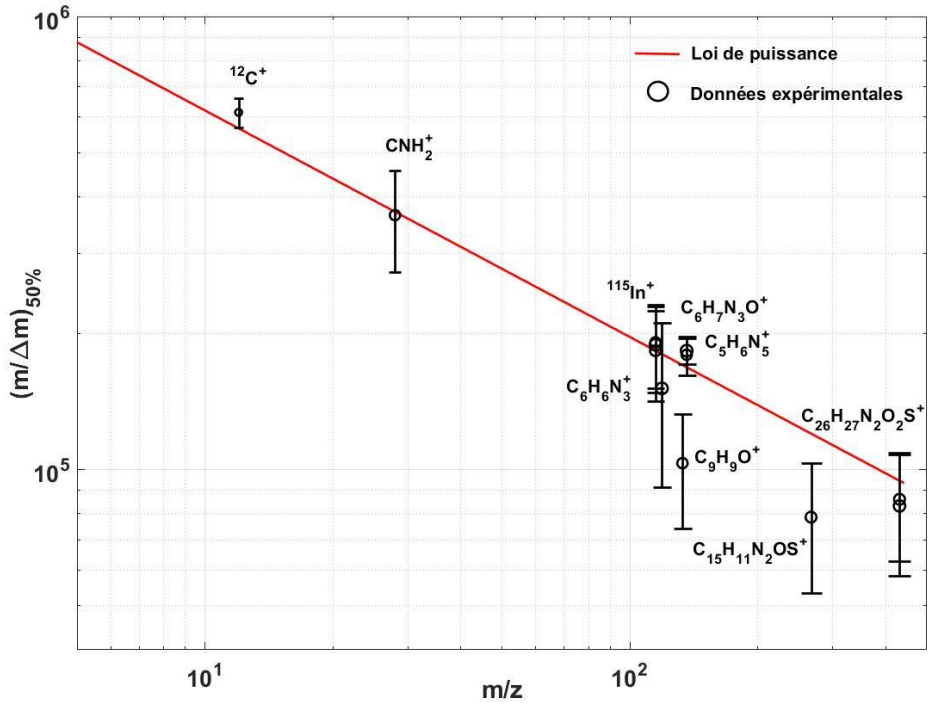


Figure 4-2 : Résolution en masse calculée à mi-hauteur pour les ions parents et certains fragments des molécules organiques adénine, HOBt et BBOT en fonction de leur masse. En rouge est représentée la loi de puissance théorique de la cellule Orbitrap (Makarov, 2000).

Les deux axes de ce graphique sont en échelle logarithmique. La droite rouge représente la loi de puissance théorique de la cellule Orbitrap, relative à l'évolution de la résolution en masse en fonction de la masse telle qu'indiquée par la formule ci-dessus. Les points expérimentaux s'alignent sur cette droite. La taille de ces derniers est fonction du nombre de spectres pour lesquels a été calculée la résolution en masse. Ceci explique, par exemple, que la taille du point spécifique au carbone est plus faible, celui-ci n'étant pas observé systématiquement (uniquement 21 spectres pour cette représentation, recherchés dans le jeu de données relatif à la molécule HOBt). Une résolution en masse comprise entre 60 000 et 110 000 s'observe ainsi à plus de *m/z* 400. Cette résolution est largement suffisante pour discriminer une molécule mère de ses isotopologues mais également deux isotopologues présentant la même masse nominale.

La résolution en masse mesurée n'est pas uniquement liée à la masse du composé étudié. Le temps d'acquisition et la durée sur laquelle est effectué le traitement FFT présentent une grande importance car ils définissent le nombre d'oscillations enregistrées et intégrées dans le traitement du signal. Plus ce nombre d'oscillations est élevé plus un pic détecté est affiné et donc résolu. La limitation du temps d'acquisition de données à 838 ms maximum provient, comme expliqué dans le Chapitre 2, directement du logiciel Alyxan (limitation du nombre de points à 4 194 304 avec une fréquence d'échantillonnage de 5 MHz, ce qui donne 838 ms ; pour rappel la numérisation avec ce processeur s'effectue sur 12 bits, limitant ses performances de calculs de conversion). Il est donc possible, au maximum, d'appliquer une FFT sur cette même durée. Le signal peut néanmoins être enregistré sur

une durée plus longue avec un autre type d'instrumentation. L'utilisation d'un Picoscope® a ainsi permis d'enregistrer des signaux jusqu'à plus de 3 s. Cet instrument est un convertisseur AD (Analogique-Digital) qui peut aussi être appelé oscilloscope numérique. Le modèle a été choisi pour sa capacité à augmenter la fréquence d'échantillonnage mais aussi pour sa forte dynamique. La numérisation en amplitude s'effectue sur 16 bits.

Durée d'acquisition (ms)	Fréquence d'échantillonnage (MHz)	Nombre de points
838	5,2	4194304
838	10,4	8388608
838	20,8	16777216
400	10,4	4194304
1676	5,2	8388608
2514	5,2	12582912
3352	5,2	16777216

Tableau 4-1 : Récapitulatif des conditions de tests effectués avec le Picoscope® selon la durée d'acquisition, la fréquence d'échantillonnage et le nombre de points enregistrés.

Le Tableau 4-1 récapitule les caractéristiques des tests effectués avec le Picoscope® : les durées d'acquisition de données (en ms) avec les fréquences d'échantillonnage associées (en MHz) nous donnant ainsi le nombre de points par spectre. Ces tests ont été réalisés sur un échantillon solide (poudre) d'adénine pressé sur un support d'indium. Le calcul de la résolution en masse s'est effectué sur l'ion protoné, à *m/z* 136,0623. Différentes configurations ont été testées : (i) une même durée d'acquisition avec une plus grande fréquence d'échantillonnage, (ii) une plus grande durée d'acquisition avec la fréquence d'échantillonnage habituelle de 5 MHz ou encore (iii) une durée d'acquisition plus courte mais avec une fréquence d'échantillonnage plus grande nous permettant d'obtenir les 4 194 304 points usuels. La Figure 4-3 illustre les résultats de cette étude en présentant la résolution en masse en fonction de la durée FFT. Chaque point, représentant chacun une configuration testée, est la moyenne de 5 spectres maximum. Cette étude reste préliminaire. Dans ce cas précis, une fenêtre d'apodisation (fenêtre de Hann) a été appliquée. En effet, la forme des pics, sur certains spectres, s'est trouvée altérée, ce que la fenêtre de Hann a pu corriger afin d'affiner notre calcul de résolution en masse. L'apodisation montre ici tout son intérêt. Une des pistes de réflexion envisagée concernant cette altération de la forme des pics provient des HT et de leur stabilité, optimisée pour être stable sur 838 ms, durée habituelle d'acquisition.

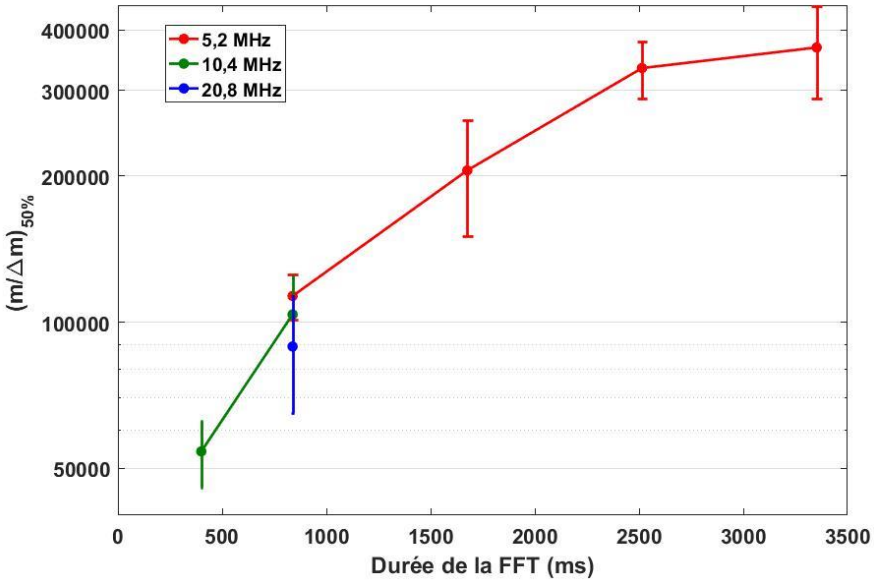


Figure 4-3 : Evolution de la résolution en masse calculée à mi-hauteur en fonction de la durée FFT, illustrant les différentes conditions des tests effectués avec le Picoscope®. Les différentes couleurs sont spécifiques d'une fréquence d'échantillonnage donnée.

On constate que la résolution en masse, indépendamment du nombre de points enregistrés ou de la fréquence d'échantillonnage, augmente avec la durée de la FFT. A plus de 3 s d'enregistrement la courbe semble évoluer vers un plateau à m/Δm 380 000. Cette valeur serait néanmoins à confirmer avec d'autres points (durées d'enregistrement plus longues à la fréquence de 5,2 MHz par exemple). Cette asymptote peut provenir du fait que les ions ne rentrent pas tous de façon simultanée dans la cellule : deux ions de même masse avec un temps d'arrivée dans la cellule différent vont osciller longitudinalement, à la même vitesse mais avec un certain décalage. A longue durée d'enregistrement ceci provoque une saturation de la résolution en masse qu'il est possible d'obtenir. Aussi, nous n'avons fait varier ici que la durée d'acquisition. Les HT pourraient également être ajustées notamment au niveau de l'électrode du déflecteur ce qui permettrait d'améliorer encore un peu la valeur de la résolution en masse mesurée. Néanmoins, les ions ont une durée de vie limitée dans une cellule Orbitrap. Ils ne peuvent, par exemple, pas survivre aussi longtemps que dans une cellule ICR. La différence majeure provient du fait qu'une cellule ICR est vide et remplie uniquement par les ions à analyser tandis que la cellule Orbitrap renferme une électrode centrale autour de laquelle orbitent les ions. Ces derniers ne peuvent rester stables aussi longtemps que dans une cellule ICR. A des échelles de temps plus longues que les durées d'enregistrements effectués dans le cadre de ces expériences, le temps d'acquisition devient donc un facteur limitant.

Pour résumer ces expériences menées sur deux critères pouvant influencer la résolution en masse, nous observons un alignement satisfaisant suivant la loi de puissance de la cellule Orbitrap, des résolutions en masse calculées et moyennées sur un grand nombre de spectres pour différents ions des trois molécules organiques étudiées. Une résolution maximale de 110 000 a été déterminée à la *m/z* 431,1787. Ces résultats ayant été obtenus avec une durée FFT fixée à 838 ms, nous avons

également montré la possibilité d'accroitre la résolution en masse en réalisant l'acquisition du signal par un convertisseur analogique digital plus puissant (16 bits versus 12 bits). Il est alors possible de doubler la résolution en masse, comme démontré à *m/z* 136, où nous avons calculé une résolution de 380 000, à 3 s d'enregistrement contre 180 000 à 838 ms. Ces résultats permettent d'affirmer qu'une étude précise des massifs isotopiques est ainsi réalisable.

3- Mesure de la précision en masse et influence de la calibration

a) Calibration sur la molécule mère pour l'étude de ses isotopologues

Dans le cadre de cette étude, deux massifs isotopiques ont été étudiés : celui de HOBt et celui de BBOT. L'étude des massifs isotopiques concernant HOBt s'est basée sur 164 spectres et celle sur le BBOT sur 152 spectres. Pour chacune des deux molécules, les spectres étudiés proviennent d'un même jeu de données enregistré à une même date et présentant les mêmes conditions expérimentales. On rappelle que la pression ici est optimale, c'est-à-dire à 10^{-9} mbar dans la chambre de la cellule Orbitrap et à 10^{-8} mbar dans la chambre d'ionisation de l'échantillon. Le nombre de spectres est moindre que dans la section précédente du fait du besoin d'observer l'ion parent protoné (nécessaire pour effectuer la calibration) et le (ou les) isotopologue(s) à étudier. La carte d'acquisition utilisée est celle d'Alyxan. La durée FFT appliquée est de 832 ms et aucune fenêtre d'apodisation n'a été ajoutée.

Lorsque la molécule étudiée est connue, il est possible de rechercher l'un des pics caractéristiques de cette molécule (moléculaire, protoné, isotopologues ou fragments) et d'effectuer une calibration sur celui-ci. On associe alors la fréquence observée à la masse théorique du pic de la molécule considérée. Ainsi, sa précision en masse sera de 0 ppm, c'est-à-dire une erreur nulle par rapport à la masse exacte. En calibrant sur une espèce d'intérêt, nous pouvons notamment nous focaliser sur l'étude de ses isotopologues. L'une des façons de discriminer la nature des isotopologues est de calculer l'écart entre la masse observée et la masse exacte attendue (qui s'exprime généralement en ppm). La formule est la suivante :

$$\Delta_{masse} = \left(\frac{masse\ observée - masse\ exacte}{masse\ exacte}\right) * 10^6 \quad \text{(Equation 4-2)}$$

Concernant le HOBt, la Figure 4-4 présente un zoom centré sur l'ion parent du spectre de masse typique de cette molécule organique, obtenu par LAb-CosmOrbitrap. On y observe l'ion moléculaire à *m/z* théorique 135,0432, l'ion protoné à *m/z* 136,0510 et un isotopologue à *m/z* nominal de 137, l'un correspondant à un échange ^{12}C avec un ^{13}C et l'autre à un échange ^{14}N avec un ^{15}N. Les formules brutes identifiant chacune des molécules sont indiquées au-dessus de chaque pic.

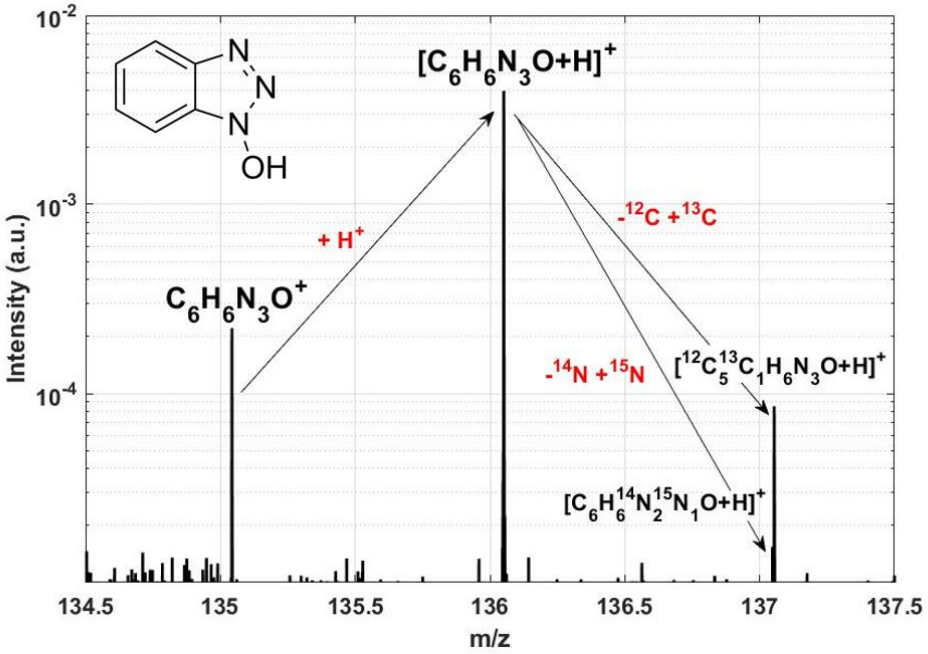


Figure 4-4 : Spectre de masse illustrant le pattern principal de la molécule HOBt : ion moléculaire, ion protoné et isotopologues observables. Les formules brutes sont indiquées au-dessus de chaque pic. Les ajouts/pertes d'éléments ou d'isotopes sont également précisés.

La Figure 4-5 présente pour chacun des isotopologues de HOBt l'erreur sur la précision en masse calculée sur les 164 spectres du jeu de données, avec pour seule sélection la présence de l'ion parent protoné et des deux isotopologues. Cette représentation statistique par des « boites à moustaches » permet de visualiser la médiane (ligne rouge), le 25^e et 75^e percentiles (bords haut et bas de la « boite » bleue), les valeurs minimum et maximum (extrémités haute et basse des « moustaches » de la boite) et les valeurs aberrantes ou extrêmes (croix rouges). Ces « boites à moustache » donnent donc une vision assez globale de la façon dont se répartissent les erreurs calculées sur les précisions en masse au sein d'un jeu de données. De plus, nous ne connaissons pas la distribution statistique de ces précisions sur la masse et nous ne pouvons affirmer que celle-ci devrait être gaussienne. La valeur de la médiane ainsi que l'ensemble des informations fournies par la boite à moustache permet de préciser cette distribution statistique.

Dans le cas de la molécule HOBt, on constate que la médiane se situe entre -2 et -4 ppm pour les deux isotopologues. 50% des données (représenté par la boite bleue) présentent une précision en masse entre 3 et -10 ppm. Nous observons ici une distribution non centrée sur 0 car les résultats tendent vers des valeurs négatives. Ceci pourrait signifier que les masses observées sont plus faibles d'1 à 2 ppm par rapport aux masses exactes attendues. Nous constatons une tendance assez similaire entre les deux isotopologues. Les boites à moustache correspondantes ne sont néanmoins pas complètement identiques. Deux ions proches en masse peuvent en effet se perturber l'un l'autre dans la cellule Orbitrap ce qui peut aboutir à une perte de résolution au niveau d'un des pics et ainsi se répercuter sur la précision en masse. La différence entre les deux boites à moustache reste faible malgré tout.

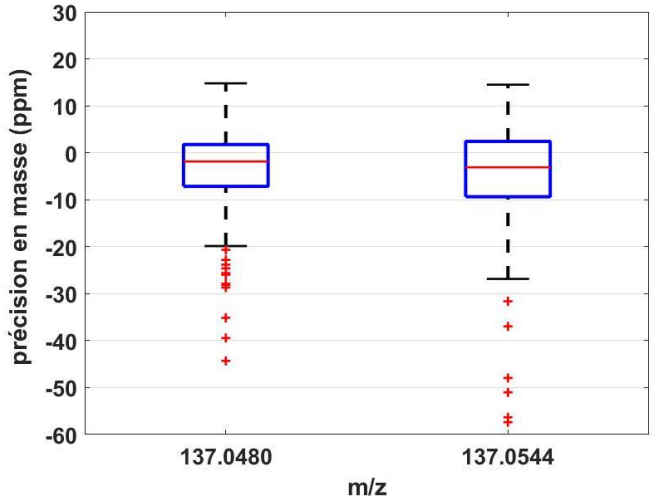


Figure 4-5 : Boites à moustache relatives aux isotopologues de la molécule HOBt, à m/z 137, avec la masse exacte indiquée au-dessous de chaque boite. Cette représentation statistique permet d'illustrer les résultats des calculs de précision en masse de ces isotopologues.

Concernant le BBOT, la Figure 4-6 représente un spectre de masse obtenu par LAb-CosmOrbitrap, centré cette fois-ci sur l'ion parent de la molécule BBOT. On y retrouve l'ion moléculaire à *m/z* théorique 430,1709, l'ion protoné à *m/z* 431,1787 et une série d'isotopologues correspondant à une succession d'échanges $^{12}C/^{13}C$ aux rapports *m/z* nominaux 432, 433 et 434 ainsi qu'un échange $^{32}S/^{34}S$ à *m/z* nominal 433 (double pic). La molécule de BBOT présente un plus grand nombre d'isotopologues.

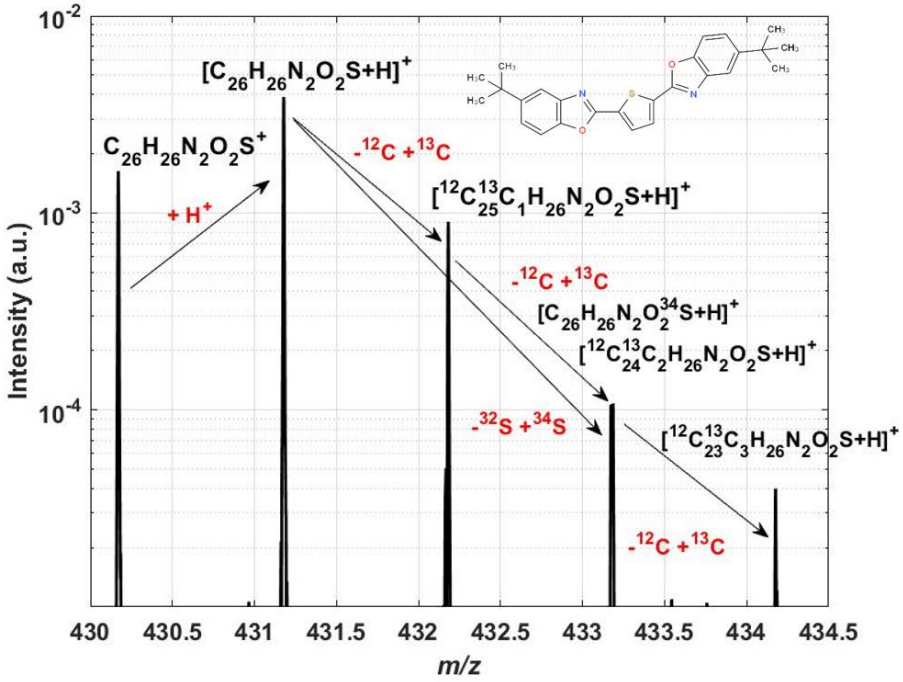


Figure 4-6 : Spectre de masse illustrant le pattern principal de la molécule BBOT : ion moléculaire, ion protoné et isotopologues observables. Les formules brutes sont indiquées au-dessus de chaque pic. Les ajouts/pertes d'éléments ou d'isotopes sont également précisés.

Leur erreur sur la précision en masse est résumée par quatre boites à moustache en Figure 4-7. L'échange $^{12}C/^{13}C$ visible à la masse théorique 432,1821 u est l'isotopologue le plus intense. Il présente la plus grande précision en masse avec une médiane très proche de 0 ppm, se situant à +2 ppm, et avec 50% des erreurs calculées comprises entre +2 et -1 ppm. L'écart entre les deux valeurs extrêmes est faible car compris entre +4 et -3,5 ppm. Quelques mesures aberrantes sont répertoriées pouvant provenir d'un signal enregistré à faible teneur en échantillon sur la surface analysée. Les médianes concernant les précisions des autres isotopologues sont également proches de 0 ppm, entre +2 et -2 ppm, 50% des erreurs calculées sont comprises entre +5 et -5 ppm et les écarts entre les deux valeurs extrêmes entre +13 et -13 ppm. Pour ces isotopologues, nous répertorions aussi des valeurs aberrantes. La qualité de la précision en masse est très marquée entre le premier isotopologue (le plus intense) à *m/z* théorique 432,1821 et le dernier isotopologue (le moins intense, non visible sur certains tirs) à *m/z* théorique 434,1719.

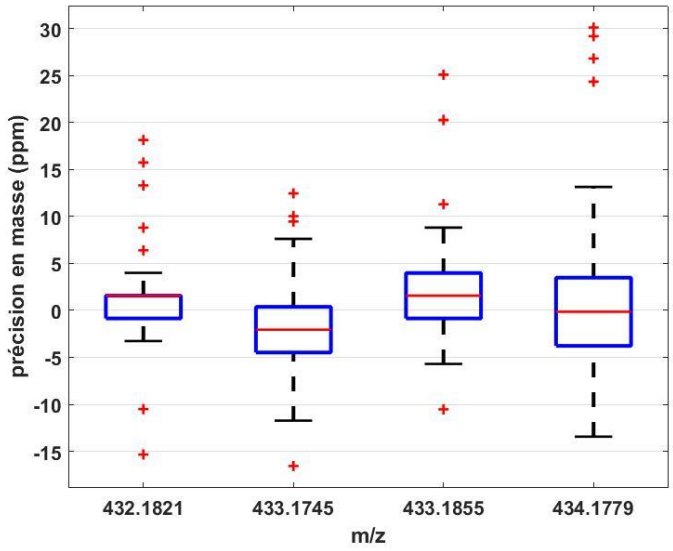


Figure 4-7 : Boites à moustache relatives aux isotopologues de la molécule BBOT, à m/z nominaux 432, 433 et 434, avec la masse exacte indiquée au-dessous de chaque boite. Cette représentation statistique permet d'illustrer les résultats des calculs de précision en masse de ces isotopologues.

b) *Calibration sur le support et influence de la différence de masse entre le calibrant et la molécule étudiée*

La calibration interne sur un élément non représentatif de l'échantillon étudié est un atout considérable, notamment dans le contexte d'une étude *in situ*, lors d'une mission spatiale. Son utilité dans l'identification de molécules a été démontrée dans le chapitre précédent mais n'est possible que si le support du porte-échantillon permet une bonne calibration du spectre, sans dérive en masse notamment par la différence métaux/organique. Nous pouvons le vérifier, en calibrant sur l'ion de l'isotope majeur de l'indium dans tous nos spectres de HOBt et BBOT étudiés dans la section précédente. Pour rappel, l'étude porte ici sur 164 spectres concernant HOBt et 152 spectres pour

BBOT, avec une durée FFT de 832 ms (carte Alyxan) et aucune fenêtre d'apodisation. Les résultats sont présentés en Figure 4-8, à l'aide d'une boite à moustache par molécule. La calibration étant effectuée sur l'indium, l'erreur sur la précision en masse se calcule pour l'ion parent protoné (soit *m/z* théorique 136,0510 et *m/z* théorique 431,1787) et non plus sur le massif isotopique de la molécule étudiée. La sélection des spectres enregistrés lors des tests (et sur lesquels s'effectuent ces études) était basée sur la présence de l'ion parent protoné. L'indium est généralement présent sur les spectres enregistrés mais il peut malgré tout être absent ou très peu intense sur certains spectres, induisant un biais plus important sur l'erreur de la précision en masse présentée dans cette section.

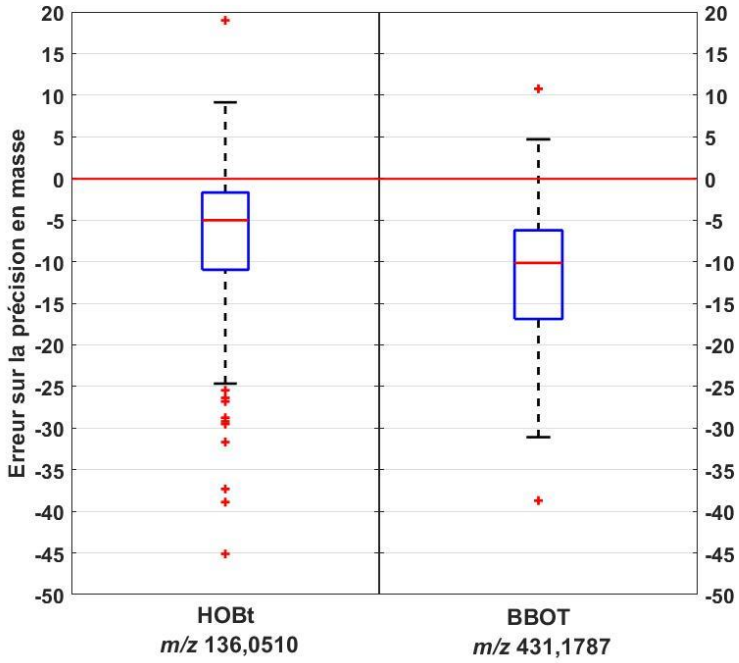


Figure 4-8 : Moyennes des précisions en masse (en ppm) sur les ions parents protonés de HOBt (m/z 136,0510) et BBOT (m/z 431,1787) avec une calibration sur l'ion positif de l'isotope majeur de l'indium, à m/z 114,903. Les écart-types de chaque moyenne sont également représentés. La taille des points est relative au nombre de spectres étudiés pour chaque molécule. Les points sont classés en fonction de leur écart en masse avec l'indium.

Dans les deux cas, nous observons clairement une certaine tendance de la distribution à tendre vers des valeurs négatives, comme observé dans le cas de HOBt dans la section précédente. Ce phénomène pourrait provenir d'une forme de pic asymétrique. Si le point définissant le maximum du pic n'est pas centré mais se trouve légèrement décalé vers la gauche du spectre cela induit une valeur d'erreur négative sur la précision en masse, comme observé ici. Cette asymétrie peut provenir (i) d'une dérive des HT s'appliquant durant les 838 ms d'acquisition de données (par exemple celle de l'électrode centrale commutant de -2500 à -3500 V durant la mesure ou bien celle du niveau « mesure » de l'électrode du déflecteur de 0 à 350 V) ou (ii) d'un nombre de points insuffisants constituant le pic.

Pour le HOBt, la médiane se situe à -5 ppm et 50% des erreurs calculées sont comprises entre -2 et -11 ppm. Quelques valeurs aberrantes sont répertoriées, pouvant provenir de l'absence d'indium sur le spectre, faussant alors la calibration. Concernant le BBOT, la médiane se place à -10 ppm. Cette fois-

ci, 50% des erreurs calculées sont présentes dans la gamme de -6 à -16 ppm. Les longueurs des moustaches sont équivalentes à celles observées pour le HOBt, la boite à moustache dans son ensemble étant décalée vers des valeurs plus négatives.

Cette étude peut se comparer à celle publiée dans Briois et al., 2016. Celle-ci référence les erreurs sur les précisions en masse pour un échantillon métallique permettant d'étudier de nombreux métaux sur un même spectre. La calibration était alors effectuée sur l'ion $^{56}Fe^{+}$. L'erreur maximum calculée sur la précision en masse, tous métaux détectés confondus (dans la gamme *m/z* 12 à 115) était de 15 ppm en valeur absolue. La calibration s'effectuant à m/z 56, l'écart de masse maximum observé entre calibrant et espèce étudiée est de 59 u. Cette analyse s'est effectuée sur un spectre provenant d'un seul et unique tir laser. Dans le cas de l'étude présenté ici, le nombre de spectres étudiés est bien plus important et la différence de masse maximum entre calibrant et molécule organique d'intérêt (BBOT) est de 316 u. En valeur absolue, l'erreur maximum calculée est de 11 ppm pour HOBt et 16 ppm pour BBOT. En considérant les écarts de masse entre l'indium (sur lequel s'effectue la calibration) et notamment le BBOT, la différence de nature entre calibrant (métal, extérieur à l'échantillon) et l'échantillon étudié (organique, consommé par les tirs laser) et le nombre de spectres étudiés, les résultats obtenus en calibrant sur la surface du porte-échantillon se révèlent très positifs.

En mesures *in situ*, le support de l'échantillon apparait donc comme étant un paramètre clef qui doit être déterminé durant la préparation de l'instrument spatial, selon le type de mission, la cible à étudier et les objectifs scientifiques de la mission. Cette conclusion fait suite à la conclusion du chapitre précédent qui avait déjà mis en évidence l'intérêt de la nature du porte-échantillon, la façon de collecter l'échantillon et l'interaction entre échantillon et porte-échantillon.

Nous pouvons alors nous interroger sur l'influence d'une différence entre la masse de l'élément sur lequel la calibration est effectuée et la masse de l'élément étudié, si celle-ci est encore plus grande que celles étudiées dans la section précédente, et notamment si cette différence peut finalement induire une dérive de la précision en masse. Pour répondre à cette question nous avons besoin d'un échantillon pouvant présenter une grande différence de masse avec la masse de notre porte-échantillon (sur lequel se fait la calibration interne).

Le PEG (ou Polyéthylène Glycol), fréquemment utilisé pour la calibration d'instruments de spectrométrie de masse, est alors apparu comme un excellent candidat pour cette étude. Les PEG sont des polymères de polyéthers linéaires présentant une répétition du chaînon C_2H_4O du monomère d'éthylène glycol (de formule brute $C_2H_6O_2$). La nature polymérique de ce composé permet de couvrir une large gamme de masse avec des écarts de masse connus. Le PEG-1500 utilisé pour cette étude génère des ions mono-chargés dans la gamme de masse proche de 1500 u. Cette étude a été co-menée avec le Dr Illia Zymak du J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry de Prague, post-doctorant travaillant avec le Dr Jan Zabka, chercheur invité au LPC2E dans notre équipe durant l'année 2017-2018. L'intérêt du Dr Zymak, durant sa mission de 3 mois au LPC2E (soutien financier COST Action TD1308 et COST Action CM1401), dans l'étude du PEG avec le LAb-CosmOrbitrap était basé sur l'utilisation des matrices MALDI pour améliorer la stabilité et l'efficacité d'ionisation de certains

composés avec l'ionisation par ablation laser actuelle. Cet intérêt est d'autant plus valable dans le cas de l'étude du PEG qui, sans matrice, ne s'ionise pas ou très peu à 266 nm. Cet échantillon étant sous forme liquide, quelques gouttelettes associées à une matrice d'acide picolinique (PA), de formule brute $C_6H_5NO_2$, ont été déposées sur un porte-échantillon d'aluminium. C'est donc sur l'ion Al^+ (*m/z* nominal de 27) que s'est effectuée cette fois-ci la calibration interne. Seuls quelques spectres ont été enregistrés, notamment ceux présentant des structures polymériques comme l'illustre le spectre de masse en Figure 4-9.

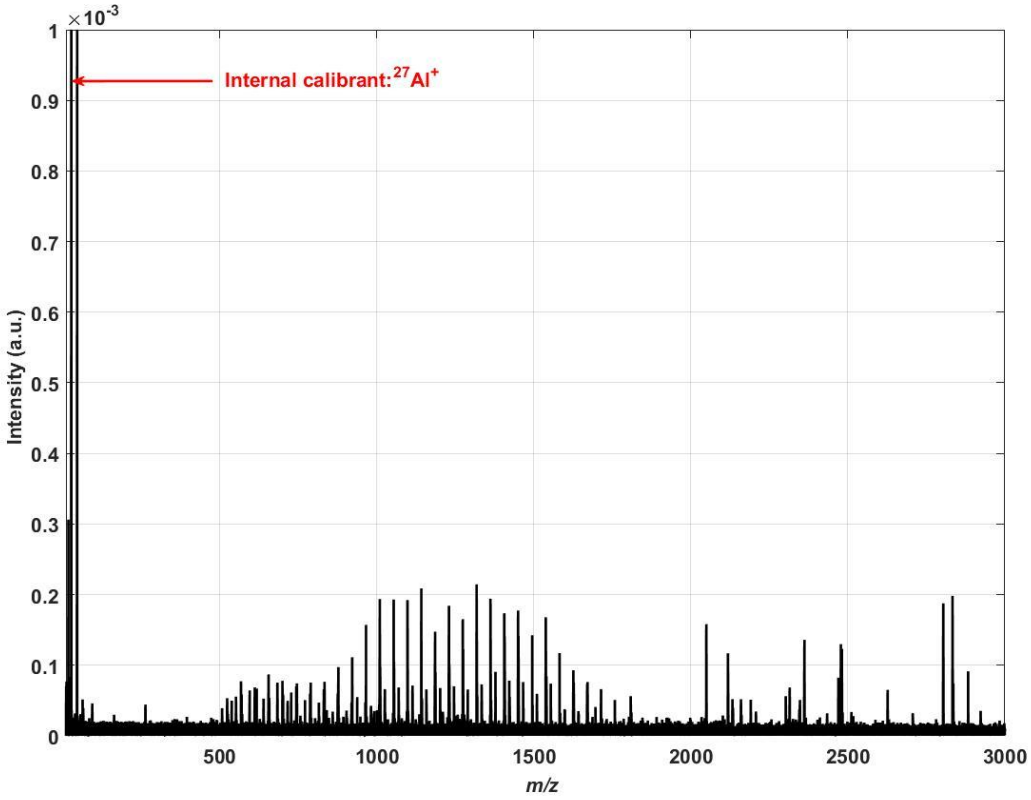


Figure 4-9 : Spectre de masse du polyéthylène glycol (PEG) entre m/z 1 et 3000. L'aluminium, sur lequel s'est effectué le dépôt du PEG liquide a servi de calibrant interne comme indiqué. Les structures polymériques attribuées au PEG sont celles visible entre les m/z 500 et 1 800

Deux motifs polymériques semblent se détacher du spectre: un premier entre les *m/z* 500 et 800 et un second entre les *m/z* 800 et 1 800. La différence de masse entre les pics de ces paquets d'ions et celle du pic de l'ion $^{27}Al^+$ servant de calibrant interne est donc suffisamment importante pour vérifier une éventuelle dérive de la précision en masse.

Afin d'attribuer des formules brutes à nos molécules détectées, il faut tout d'abord s'assurer que les motifs observés proviennent bien du PEG soit $H(OCH_2CH_2)_nOH$ (et non de la polymérisation de la matrice utilisée). Pour cela, le diagramme de Kendrick est une représentation très utile. Par définition, ce type de diagramme représente le défaut de masse de Kendrick (appelé KMD) en fonction de la masse nominale de Kendrick. Le défaut de masse de Kendrick (KMD) se calcule en deux étapes. Tout d'abord le calcul de la masse de Kendrick ($M_{Kendrick}$), par la formule suivante :

$$M_{Kendrick} = M_{observée} * \frac{M_{nominale}}{M_{exacte}} \qquad \text{(Equation 4-3)}$$

Où $M_{observée}$ correspond à la masse de chacun des pics observés sur le spectre de masse, $M_{nominale}$ la masse du chainon considéré arrondie à son entier le plus proche et M_{exacte} la masse exacte du chainon étudié. Nous pouvons alors calculer le défaut de masse de Kendrick (KMD) :

$$KMD = ((M_{Kendrick})_{nominal} - M_{Kendrick}) * 1000 \qquad \text{(Equation 4-4)}$$

Où $(M_{Kendrick})_{nominal}$ est la masse de Kendrick arrondie à son entier le plus proche.

Un des représentations graphiques les plus habituelles pour un diagamme de Kendrick est le KMD en fonction du rapport *m/z*. Il s'agit d'une normalisation du spectre de masse par un groupement moléculaire supposé être représentatif de la structure polymérique de l'échantillon étudié. Si le polymère considéré contient bien ce groupement dans son chaînon répétitif, on observera un succession de points alignés horizontalement et centrés sur 0.

Les diagrammes de Kendrick étant très utilisés dans l'étude des charbons et des pétroles, c'est généralement le groupement CH_2 qui est considéré, mais d'autres groupements peuvent être utilisés. Pour notre étude, nous avons normalisé avec la structure chimique monomérique se répétant pour former le PEG c'est-à-dire par C_2H_4O. Le résultat de cette normalisation est présenté en Figure 4-10.

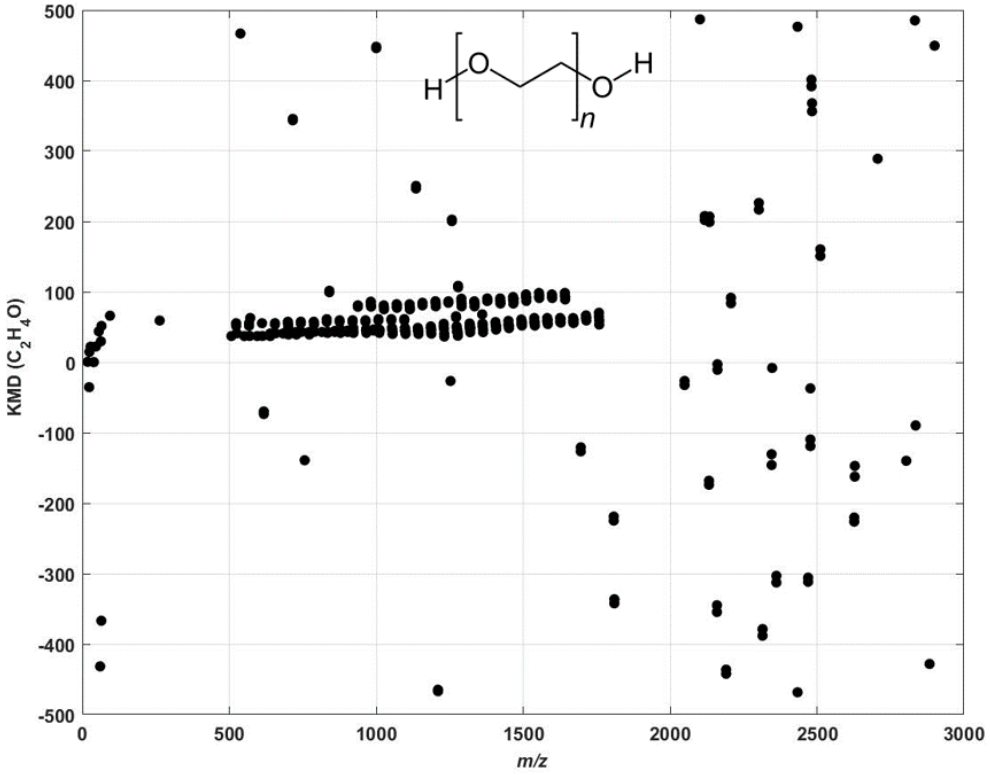


Figure 4-10 : Diagramme de Kendrick basé sur le motif du polyéthylène glycol C_2H_4O, sur la même gamme de masse que le spectre de masse présenté dans la figure précédente.

On constate un alignement horizontal et proche de 0 des deux gammes de masse où sont observées les structures polymériques, prouvant que les pics observés proviennent bien du PEG échantillonné. Pour vérification, un diagramme de Kendrick basé sur la normalisation par la formule du PA est présenté en Figure 4-11. Les pentes spécifiques visibles aux mêmes gammes de masse démontrent ainsi que la formule brute du PA n'est pas représentative de cette structure polymérique.

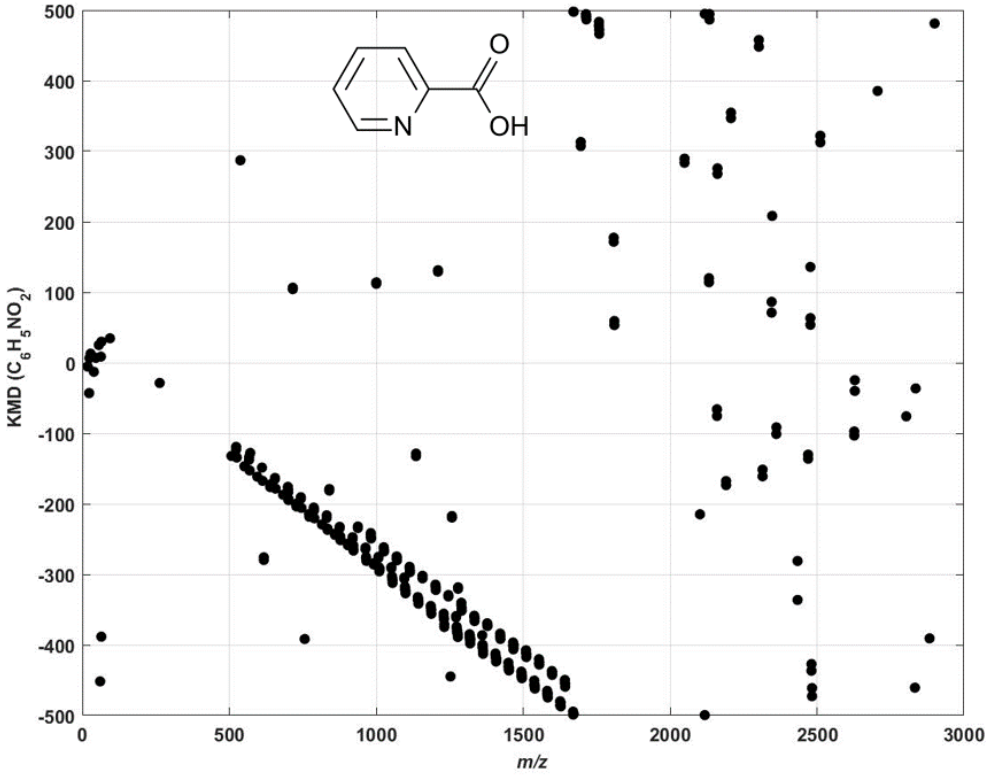


Figure 4-11 : Diagramme de Kendrick basé sur le motif de l'acide picolinique $C_6H_5NO_2$, sur la même gamme de masse que le spectre de masse présenté dans la figure 12.

Fort de cette confirmation, nous avons été en mesure d'attribuer des formules brutes à 365 pics détectés. Sur ces 365 formules brutes attribuées, 15 présentent une valeur de précision en masse aberrante (plusieurs centaines ou milliers de ppm) signifiant seulement que notre procédure de programmation n'a pas réussi à attribuer la bonne formule brute à la bonne masse. Sur les 350 autres pics restant, la moyenne des erreurs sur la précision en masse est de -0,52 +/- 1,63 ppm.

Ainsi, nous constatons qu'avec un polymère stable (le PEG), la calibration interne réalisée grâce au métal du porte-échantillon bien qu'ayant une masse très éloignée de celles des molécules formant le motif polymérique présente une dispersion restreinte par rapport aux masses exactes des pics du chaînon répétitif. Des molécules, polymériques ou non, présentant des structures plus instables peuvent bien entendu montrer une variabilité plus forte, comme l'ont montré les études de HOBt et BBOT. Néanmoins, les médianes des erreurs sur les précisions en masse restent généralement

comprises dans la gamme [1 ; 10] ppm en valeur absolue, pour les divers composés étudiés ici, avec une calibration interne sur le support de l'échantillon.

En conclusion, sur les nombreux spectres obtenus avec le LAb-CosmOrbitrap étudiés dans cette section, une très grande partie des erreurs calculées sur la précision en masse se situe à moins de 2 ppm (en valeur absolue) pour tous les isotopologues de deux molécules organiques: le HOBt et le BBOT, après calibration sur le pic parent protoné. Cette précision est d'autant meilleure que l'isotopologue a une signature intense dans le massif isotopique. Nous avons également constaté une légère tendance à des écarts en masse négatifs pour HOBt, attribuée à une dissymétrie du pic. La précision en masse apportée par le LAb-CosmOrbitrap est donc suffisante pour une étude approfondie du massif isotopique d'une molécule d'intérêt. Associé à la résolution en masse, il est possible d'identifier très précisément les échanges isotopiques intervenant, ce qui peut également permettre d'identifier des éléments présents dans la structure chimique d'une molécule.

De plus, une excellente précision en masse est obtenue avec un seul point de calibration, apporté ici par la signature du métal composant la cible (indium ou aluminium), pour tous les composés testés (y compris des molécules de haut poids moléculaire de plus de 1000 u). Ce résultat est particulièrement important dans le contexte de développement spatial de l'analyseur en masse CosmOrbitrap et démontre également la pertinence d'une configuration instrumentale simple basée sur le LAb-CosmOrbitrap. Pour l'étude d'échantillon solide (ou liquide), l'utilisation d'un support métallique se révèle très prometteur permettant un point de calibration interne et apportant ainsi une référence indiscutable dans le spectre enregistré.

4- Etude de la conservation des rapports isotopiques selon la durée de la FFT

Cette étude se base à nouveau sur les molécules organiques HOBt et BBOT.

Tout d'abord, concernant le BBOT, l'étude a porté sur l'échange $^{12}C/^{13}C$ visible à *m/z* 432,1821 par rapport à l'ion parent protoné à *m/z* 431,1787. L'erreur est calculée et moyennée sur un total de 119 spectres, présentée à nouveau à l'aide de boites à moustache. L'étude, orientée différemment pour HOBt, porte sur les deux isotopologues observés à *m/z* nominal 137 et se base sur l'étude d'un seul et unique spectre provenant du jeu de données utilisé dans la section précédente. Pour les deux molécules, aucune fenêtre d'apodisation n'a été ajoutée.

Dans la section 1-1, il a déjà été montré que la durée FFT influence fortement les valeurs de résolution en masse mesurées. Plus la durée FFT est longue, plus on enregistre d'oscillations affinant la largeur des pics et augmentant ainsi le pouvoir résolutif de l'analyseur en masse. A contrario, l'information quantitative permettant notamment de retrouver les rapports isotopiques théoriques d'un élément est contenue dans les premières oscillations du signal enregistré. C'est en effet au tout début de l'enregistrement du signal que celui-ci est le plus intense et le plus représentatif. Il a tendance à décroitre en fonction du temps et donc à perdre certaines informations, majoritairement quantitatives. Cette perte d'information sur les rapports isotopiques en fonction du temps s'observe

sur la Figure 4-12 représentant l'erreur sur le rapport isotopique $^{12}C/^{13}C$ à *m/z* 432,1821 du BBOT en fonction de la durée FFT, par incréments de 100 ms. L'erreur sur ce rapport isotopique est calculée en deux temps. Tout d'abord, il nous faut déterminer le rapport d'intensité entre le pic parent et l'isotopologue étudié par la formule suivante :

$$Rapport\ observé = \left(\frac{Intensité\ isotopologue}{Intensité\ parent}\right) * 100 \qquad \text{(Equation 4-5)}$$

Cette valeur correspond donc à notre rapport d'intensité observé. Le calcul de l'erreur sur ce rapport d'intensité s'effectue par la formule ci-dessous :

$$\Delta_{isotopie} = \left(\frac{Rapport\ théorique - Rapport\ observé}{Rapport\ théorique}\right) * 100 \qquad \text{(Equation 4-6)}$$

Le rapport théorique est calculé en fonction de l'abondance d'un élément et de ses isotopes ainsi que du nombre d'occurrences de l'élément dans la molécule. La Figure 4-12 correspond à l'étude du BBOT et plus spécifiquement sur la mesure de l'erreur sur le rapport isotopique entre l'ion protoné à *m/z* 431,1787 et l'isotopologue visible à *m/z* 432,1821, correspondant au remplacement d'un ^{12}C avec un ^{13}C. L'abondance de l'isotope ^{13}C est de 1,10% contre 98,9% pour le ^{12}C. De plus, 26 éléments carbone sont présents dans la molécule de BBOT, chacun ayant la même probabilité de subir cet échange isotopique. Ainsi, l'isotopologue à *m/z* nominal 432 doit présenter une intensité de 26*1,10 % soit 28,6 % par rapport à l'ion parent. Le calcul de l'erreur sur cette valeur permet alors de conclure sur la conservation ou non de cette information quantitative avec la configuration instrumentale LAb-CosmOrbitrap.

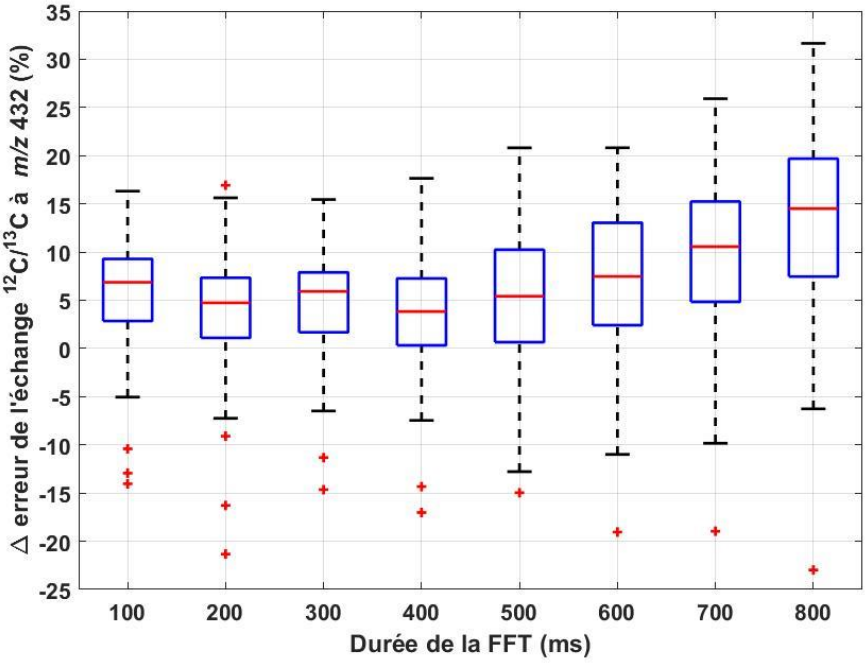


Figure 4-12 : Précision sur les rapports isotopiques (en %) en fonction de la durée FFT (de 100 à 800 ms), pour deux jeux de données différents. Le calcul de la précision s'effectue sur l'échange isotopique $^{12}C/^{13}C$ entre l'ion parent protoné du BBOT et l'isotopologue visible à m/z 432,1821.

Comme observé sur la Figure 4-12, l'erreur calculée augmente de façon proportionnelle à la durée de traitement FFT appliquée et la dispersion observée s'accroit aussi notablement. La représentation par des boites à moustache est à nouveau utilisée ici. Entre 100 et 500 ms de durée FFT, les médianes oscillent entre 0 et 7 % d'erreur et les 50 % des erreurs calculées (boites bleues) entre 0 et 10 %. A partir de 600 et jusqu'à 800 ms la médiane tend vers 15 % d'erreur. Une certaine constance s'observe jusqu'à 400 ms de durée FFT. Ce résultat confirme bien que l'information quantitative, incluant les échanges isotopiques, est contenue dans les premières millisecondes et/ou centaines de millisecondes du signal enregistré.

Ce résultat diffère des études menées avec un instrument ESI-Orbitrap commercial (Eiler et al., 2017). Comme expliqué dans le Chapitre 2, notre configuration instrumentale LAb-CosmOrbitrap, est bien plus simple qu'un instrument Orbitrap commercial. L'échantillon solide est ionisé directement par le laser et ne nécessite pas sa mise en solution. A contrario d'un instrument commercial, aucun dispositif C-trap et/ou sélecteur permettant d'accumuler des ions ou d'en sélectionner une gamme de masse particulière avant injection dans la cellule d'analyse, n'est installé sur la configuration instrumentale très simplifiée qu'est le LAb-CosmOrbitrap. Par conséquent, obtenir une erreur moyenne de 7% pour un spectre obtenu avec un seul et unique tir laser de 4 ns et une durée d'acquisition de données et de traitement FFT sur 100 ms (numérisée sur 12 bits) est un résultat très positif.

Il est intéressant, à la suite de ce résultat, de calculer cette même erreur pour des durées de traitement FFT encore plus courtes afin de savoir si nous avons atteint un palier à 100 ms ou s'il est possible d'obtenir une erreur encore plus faible. Les résultats sont illustrés en Figure 4-13.

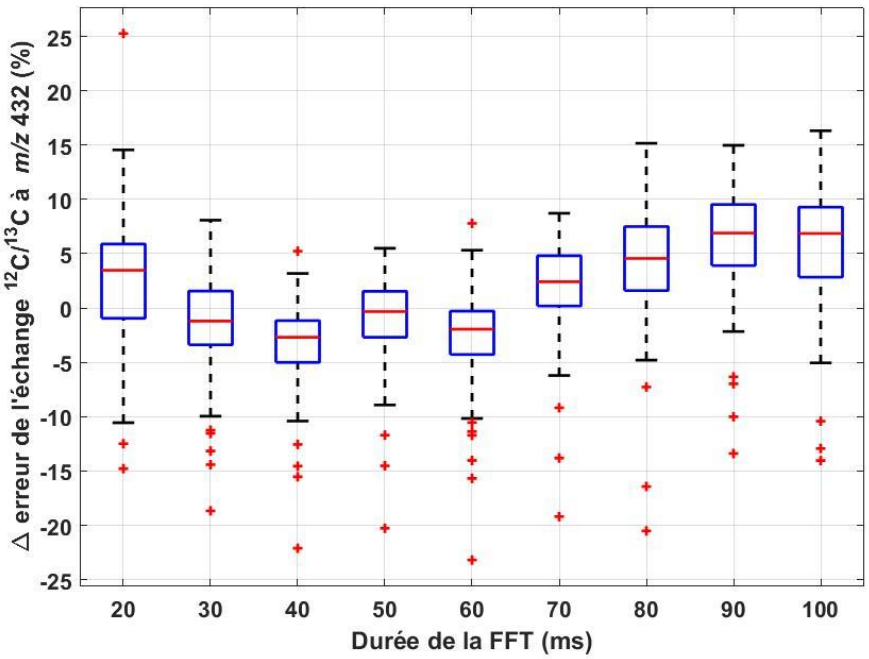


Figure 4-13 : Précision sur les rapports isotopiques (en %) en fonction de la durée FFT (de 20 à 100 ms), pour deux jeux de données différents. Le calcul de la précision s'effectue sur l'échange isotopique $^{12}C/^{13}C$ entre l'ion parent protoné du BBOT et l'isotopologue visible à m/z 432,1821.

Dans cette figure, les deux jeux de données présentés sont les mêmes, mais la FFT est appliquée sur des durées de 20 à 100 ms, par incréments de 10 ms. Un changement s'opère entre 60 et 70 ms de traitement FFT, où la médiane passe d'une valeur positive à négative. Pour des durées plus courtes que 60 ms, la médiane sur cette erreur est généralement négative (à l'exception de celle à 20 ms). Au-dessus de 60 ms, la médiane devient et reste positive sur toutes les autres durées de traitement FFT étudiées. Néanmoins, en prenant en compte les barres d'erreur associées à chaque point, nous nous apercevons que les résultats ne changent pas de façon significative. Si l'on cherche à discriminer la gamme la plus précise au niveau de sa distribution, celle-ci s'observe pour une durée FFT de 70 ms.

La seconde molécule, le HOBt, contenant du carbone et de l'azote, offre la possibilité d'étudier la discrimination de doublets isotopiques. L'ion parent protoné d'HOBt étant observé à *m/z* 136,0510 il est ainsi possible d'observer les isotopologues correspondant aux échanges $^{12}C/^{13}C$ et $^{14}N/^{15}N$ à *m/z* nominal 137.

Pour rappel, la molécule de HOBt contient 6 éléments de carbone et 3 éléments d'azote. En terme d'intensité, l'ion correspondant à l'échange carbone doit être observé à 6,6% par rapport à l'ion parent et celui correspondant à l'échange azote à 1,11%. La difficulté rencontrée vient du fait qu'une durée de traitement FFT trop courte (100 ms, par exemple) ne permet pas une résolution en masse suffisante pour discriminer ces deux pics l'un de l'autre, présents à une masse nominale identique. Nous pourrions étudier ce pic non résolu et lui attribuer comme intensité théorique la somme des intensités théoriques des deux isotopologues. Néanmoins, cette mesure manque de précision et il est dommage de ne pas profiter des performances analytiques possibles avec le CosmOrbitrap. Dans ce cas précis, il est nécessaire d'appliquer une durée FFT suffisamment longue nous permettant de résoudre ces deux isotopologues et suffisamment courte pour conserver l'information quantitative de manière aussi précise que possible.

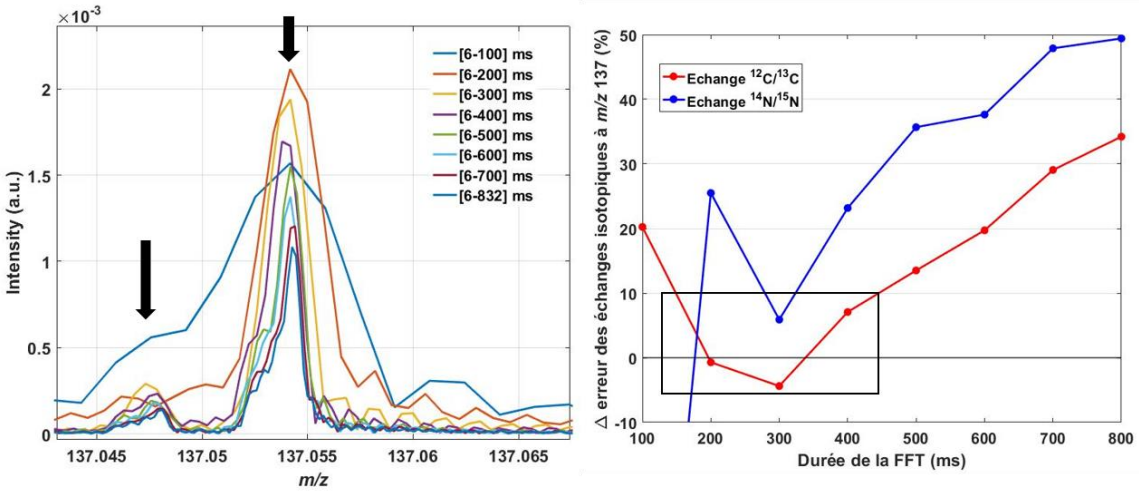


Figure 4-14 : Comparaison de l'influence de la durée FFT sur (i) la distinction d'un doublet à m/z 137 pour des isotopologues de HOBt à gauche et (ii) la précision sur les rapports isotopiques concernant ces deux mêmes isotopologues

La Figure 4-14 permet d'illustrer l'étude de l'influence de la plage FFT selon ces deux critères. La figure de gauche superpose les spectres de masse des deux isotopologues présents à *m/z* 137 selon

différentes durées de FFT, par pas de 100 ms. La figure de droite montre, pour ces deux mêmes échanges isotopiques, l'erreur sur la précision des rapports isotopiques en fonction de la durée FFT (un point par valeur de durée de traitement FFT). Nous constatons, grâce à la figure de gauche, qu'une FFT de 100 ms ne permet effectivement pas de distinguer le double pic présent à cette masse nominale de 137 u. C'est seulement à partir de 300 ms (courbe jaune) que le double pic se distingue. En comparant avec les résultats obtenus sur le graphe de droite, nous observons que l'erreur la plus proche de 0 correspond à 200 et 300 ms pour l'échange isotopique du carbone (pic le plus intense à *m/z* 137) et à 300 ms pour l'échange isotopique de l'azote. Le meilleur compromis dans ce cas précis est donc d'appliquer une FFT de 300 ms pour pouvoir distinguer les deux isotopologues et pouvoir calculer une erreur cohérente sur la précision des rapports isotopiques, alors située entre 5 et -5%. La plage de 300 ms ne correspond pas de manière systématique à la discrimination de tous les doublets mais semble suffisante dans la majorité des cas.

Finalement, l'étude de l'influence de la durée du traitement FFT sur les mesures qualitatives (résolution en masse et précision en masse) et quantitative (conservation des rapports isotopiques) présentent une complémentarité intéressante. En effet, une longue durée de traitement FFT permet de résoudre les pics détectés au point d'en distinguer les isotopologues présents à la même masse nominale. La précision en masse associée rend alors toute identification basée sur le calcul et la comparaison à la masse exacte possible. Une courte FFT rend compte des échanges isotopiques possibles entre un ion parent et ses isotopologues. Ces échanges peuvent déjà avoir été mis en évidence par la précision en masse mais cette vérification à courte durée FFT permet (i) de confirmer la composition élémentaire et isotopique de l'isotopologue considéré et (ii) de caractériser la composition isotopique d'un environnement extraterrestre particulier dans un contexte de mission spatiale. Les précisions sur la mesure des rapports isotopiques sont des données cruciales faisant parties des objectifs scientifiques d'une mission. Notre technique d'analyse nécessitant l'application d'une FFT afin de convertir notre signal en données exploitables, il est fondamental de comprendre de quelle façon obtenir les informations souhaitées. En fonction des objectifs à atteindre, il semble indispensable de pouvoir effectuer au moins deux tirs laser afin de réaliser une étude à longue et à courte FFT. Dans le cas d'une transmission des données brutes, ce traitement à différentes durées FFT pourra être effectué à posteriori. Il est à noter que le convertisseur analogique-digital (AD) développé dans le cadre du CosmOrbitrap sera plus puissant que celui utilisé ici avec le logiciel Alyxan. La numérisation s'effectuera en effet sur 14 bits, au minimum.

Pour rappel, tous les résultats de cette première partie ont été obtenus en conditions de pression optimale dans les deux chambres du prototype (ionisation et analyseur).

2 Dégradation de la résolution en masse avec l'augmentation de la pression dans la chambre Orbitrap

1- Conditions expérimentales

Une première étude d'évolution de la résolution en masse en fonction de la dégradation de pression dans la chambre Orbitrap a été menée sur des métaux et est publiée dans Briois et al., 2016. La gamme de masse étudiée allait du béryllium (*m/z* 9) à l'or (*m/z* 197). Les motivations de cette étude s'inscrivaient dans le développement du CosmOrbitrap afin de le proposer comme un potentiel futur analyseur en masse spatial, dont le système de pompage à embarquer sera déterminé par l'environnement cible à étudier.

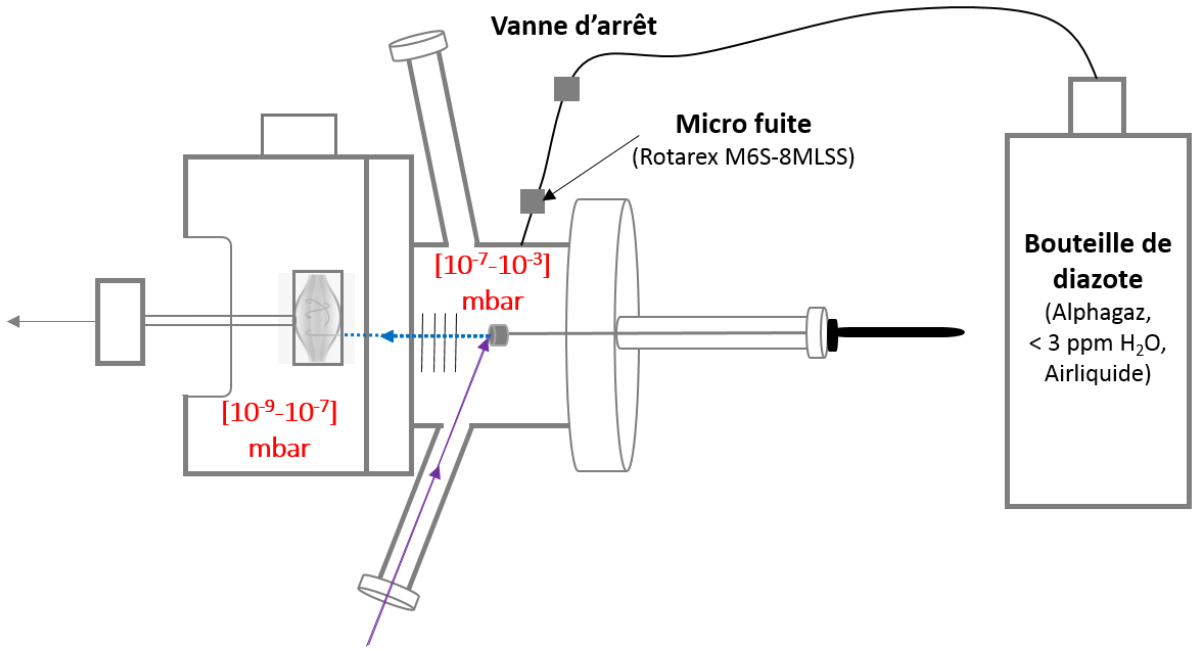


Figure 4-15 : Schéma du dispositif expérimental permettant de dégrader la pression dans les deux chambres du prototype de laboratoire LAb-CosmOrbitrap. Ce dispositif a servi à l'étude sur les métaux publiée dans Briois et al., 2016 ainsi qu'à l'étude réalisée sur les organiques.

Le système de pompage des deux chambres à vide du prototype LAb-CosmOrbitrap a été décrit en début de chapitre et illustré sur la Figure 4-1. La Figure 4-15 présente la modification apportée au dispositif pour réaliser l'étude en pression dégradée. Une bouteille de diazote a été connectée à la première chambre à vide par une vanne d'arrêt et contrôlée par une micro-fuite. Les deux chambres à vide étant liées par un pompage différentiel, une élévation de la pression dans l'une des chambres impacte l'autre chambre. La démarche suivie a alors été d'augmenter la pression en une fois, afin d'atteindre au maximum 10^{-6} mbar dans la chambre Orbitrap. La pression a ensuite a été diminuée progressivement (à l'aide de la micro-fuite) pour revenir à 10^{-9} mbar. Chaque point des courbes présentées dans cette section représente un palier de pression étudié, pour lesquels les spectres ont été acquis après une minute d'attente afin que la pression se stabilise. Dans la chambre Orbitrap, la pression mesurée peut varier dans la gamme [10^{-9}-10^{-6}] mbar. Dans la chambre où se trouve

l'échantillon, connectée à la bouteille de gaz, la pression peut varier dans la gamme [10^{-7}-10^{-3}] mbar. Cette gamme est un peu plus étendue, car c'est par cette chambre que s'effectue la dégradation de pression dans l'ensemble du prototype. Les deux chambres étant connectées par une ouverture très étroite, d'environ 1 mm sur 2 mm et longue sur une dizaine de cm seulement (Figure 4-1), un pompage différentiel est observé et explique que la seconde chambre, connectée indirectement à la bouteille, ne présente pas le même flux et que les gammes de pression mesurées soient différentes.

La Figure 4-16 présente les résultats publiés dans Briois *et al*, 2016. Ce graphe représente la résolution en masse calculée à mi-hauteur en fonction de la pression dans la chambre Orbitrap et ce, pour les 5 métaux étudiés (béryllium, aluminium, cuivre, indium et or) présentant chacun un figuré particulier. Cette représentation sera celle utilisée tout au long de cette section pour présenter les divers résultats.

La Figure 4-16 illustre tout d'abord qu'à basse pression les résolutions en masse maximales obtenues pour un élément donné sont bien fonction de la masse de l'élément (comme démontré dans la première partie de ce chapitre) : plus un élément est léger, plus sa résolution en masse est élevée. La résolution en masse reste ensuite constante sur une certaine gamme de pression (observation d'un plateau). Ce plateau semble plus long pour les éléments les plus lourds (or et indium notamment).

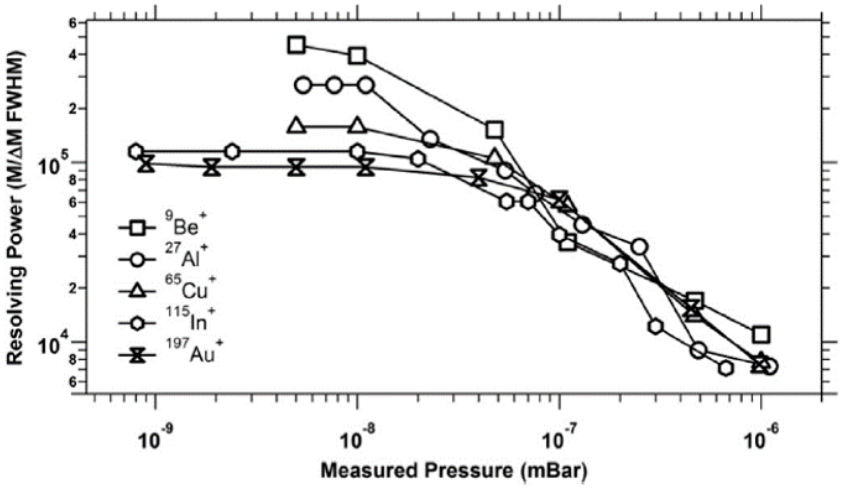


Figure 4-16 : Evolution de la résolution en masse calculée à mi-hauteur en fonction de la pression dans la chambre Orbitrap pour cinq métaux (béryllium, aluminium, cuivre, indium et or). Figure tirée de Briois et al., 2016.

On constate également qu'à partir d'une certaine pression, la résolution en masse diminue brusquement. Cette tendance s'applique à tous les métaux étudiés. Néanmoins, même avec une pression de 10^{-6} mbar dans la chambre Orbitrap, la résolution en masse de chacun de ces éléments reste proche de 10 000, ce qui est toujours supérieur aux résolutions en masse pouvant être obtenues par les spectromètres de masse actuellement embarqués à bord des missions spatiales.

Ces travaux ont été réalisés sur des métaux s'affranchissant de la consommation de l'échantillon suite à l'impact des tirs laser (comme observé dans le cas d'échantillons organiques) ainsi que d'éventuels problèmes de recombinaison à l'intérieur de la cellule Orbitrap. De nouveaux travaux sur le comportement des molécules organiques en pression dégradée font donc suite à cette étude. Dans un contexte de future mission vers Titan ou tout autre objet d'intérêt exobiologique présentant une atmosphère non ténue, il sera en effet nécessaire d'embarquer un système de pompage et donc d'évaluer, en laboratoire, l'impact de la dégradation de pression dans la chambre d'analyse en masse sur les performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap.

La présente étude porte cette fois sur l'analyse de molécules organiques. Elle a été menée à l'aide du même dispositif expérimental que celui présenté en Figure 4-15.

2- **Impact sur deux molécules organiques de masses différentes**

Entre la première étude publiée sur les métaux et celle réalisée sur les organiques, le prototype LAb-CosmOrbitrap a été légèrement modifié: (i) la longueur d'onde du laser (passage de 337 à 266 nm), (ii) le type de laser (de laser UV à azote à Nd-Yag) et (iii) certaines alimentations de hautes tensions (notamment celles de l'électrode du déflecteur). Afin de comparer ces deux études entre elles et de vérifier la fiabilité des résultats obtenus sur les deux molécules organiques de l'étude (adénine protoné à *m/z* 136 et BBOT protoné à *m/z* 431), l'or (*m/z* 197) a servi d'échantillon de référence commun (Figure 4-17). A chaque palier de pression, dix spectres ont été enregistrés pour chaque échantillon étudié. Les points de chacune des trois courbes représentent une moyenne de la résolution en masse calculée à chaque spectre. Chaque moyenne est présentée avec son écart-type standard.

Commençons par la comparaison des résultats obtenus sur l'or entre cette étude et l'étude de Briois *et al*, 2016. On constate que la résolution de l'or, à basse pression, est meilleure pour cette nouvelle étude (environ 160 000 contre 100 000 lors de l'étude de 2016). Dans les calculs de résolution en masse effectués ici, aucune fenêtre d'apodisation n'a été appliquée. A contrario, les calculs de résolution en masse des métaux présentés dans Briois et al., 2016 ont été effectués avec application d'une fenêtre de Hann. Nous observons en revanche un plateau de même longueur, c'est-à-dire jusqu'à environ une pression de 10^{-8} mbar puis une chute de la résolution jusqu'à environ 5 000 (contre 7 000 pour l'étude de 2016) à 10^{-6} mbar.

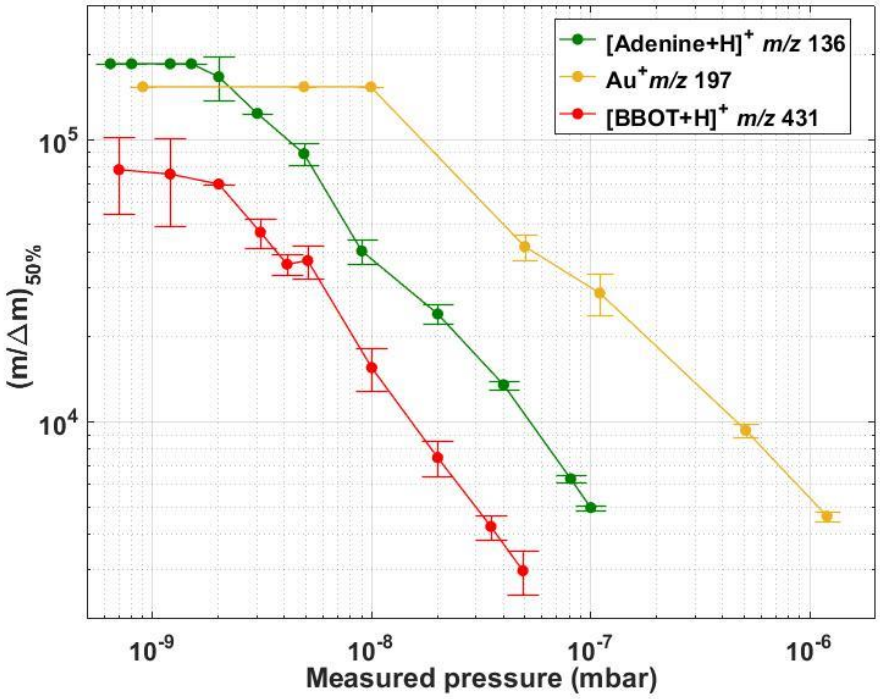


Figure 4-17 : Evolution de la résolution en masse calculée à mi-hauteur en fonction de la pression dans la chambre Orbitrap pour deux molécules organiques (adénine et BBOT) et un métal (or)

La tendance observée pour l'or est donc parfaitement comparable entre les deux études, avec de légères différences au niveau des résolutions en masse à basses et hautes pressions. Il nous est donc possible de comparer les comportements entre métaux et organiques.

Concernant les trois éléments étudiés ici (adénine, or, BBOT), on observe à nouveau à basse pression l'impact de la masse de l'élément sur sa résolution en masse. L'élément le plus léger (ici adénine) présente une meilleure résolution que l'or, qui lui-même présente une meilleure résolution que le BBOT, à 10^{-9} mbar. Tout comme pour les métaux, un plateau s'observe pour les organiques. Celui-ci est cependant plus court et la résolution chute à pression plus basse que pour les métaux, entre 2 et $3*10^{-9}$ mbar. Plusieurs hypothèses peuvent être émises dont certaines seront testées dans la suite de ce chapitre: nous pouvons supposer que l'ionisation est moins efficace pour les organiques que pour les métaux. Si ces derniers présentent des intensités observées plus fortes que pour les organiques, il est possible que cela impacte la résolution (de la même manière que l'intensité des isotopologues montre une influence sur la précision en masse). Nous pouvons également penser que l'ionisation même des molécules est impactée, influençant alors le nombre d'ions entrant dans la cellule Orbitrap pour analyse.

3- La durée du traitement FFT en dégradation de pression : entre détection et résolution en masse

Nous pouvons à nouveau nous intéresser à l'influence de la durée FFT. En effet, la difficulté majeure rencontrée durant cette étude, outre la chute de la résolution en masse des organiques à pression plus basse que pour les métaux, est la non-détection des pics majeurs d'organiques (*m/z* 136 et 431) à partir d'une certaine pression. Nous avons donc cherché à savoir si une durée de traitement FFT plus courte, bien que donnant une résolution plus faible, pouvait nous permettre de détecter les organiques à plus haute pression.

Cette étude s'est effectuée sur un échantillon d'adénine pressé sur un support d'indium. Pour un même palier de pression, une rotation du porte-échantillon nous a permis d'enregistrer le même nombre de spectres (dix) sur adénine et sur indium (les résultats servent à cette section et à la suivante). Aucune fenêtre d'apodisation n'a été appliquée. Les résultats sont présentés en Figure 4-18. Chaque point représente la moyenne de la résolution en masse sur 10 spectres, avec son écart-type. La fenêtre du haut présente les résultats sur l'adénine et la fenêtre du bas ceux sur l'indium. Chaque couleur de courbe est spécifique à une durée de traitement FFT (indiquée dans la légende). La courbe noire représente la durée FFT la plus longue, appliquée de 6 à 838 ms.

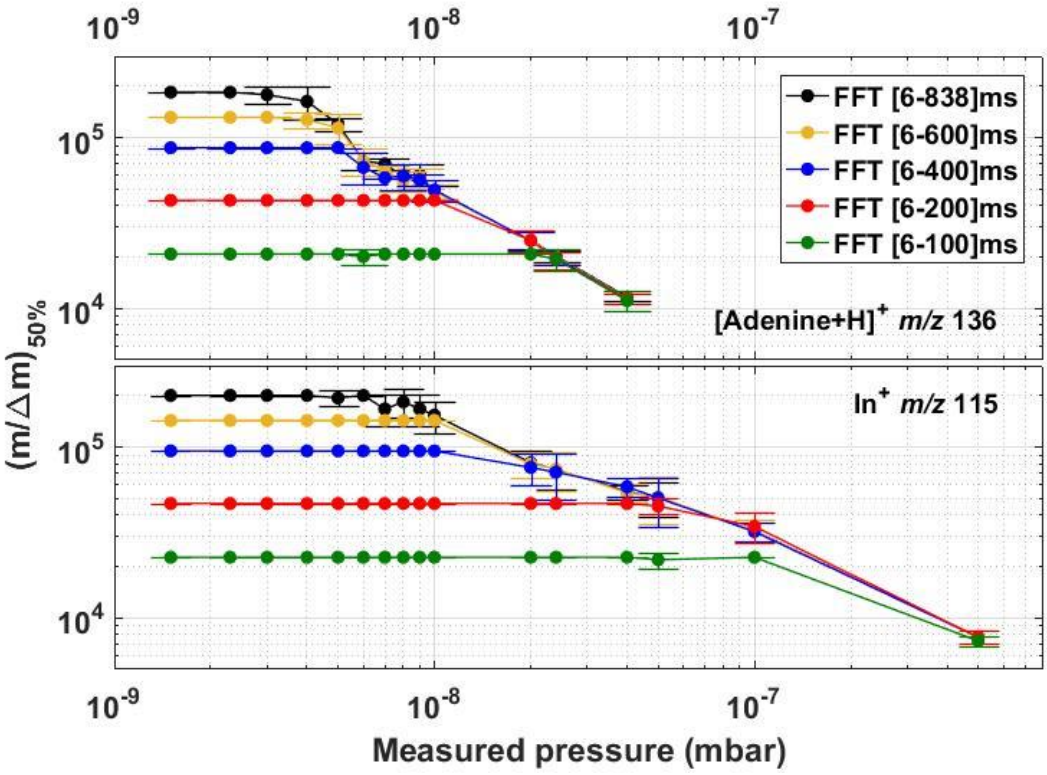


Figure 4-18 : Evolution de la résolution en masse calculée à mi-hauteur en fonction de la pression dans la chambre Orbitrap pour l'adénine (graphe du haut) et l'indium (graphe du bas), en fonction de différentes durées de traitement FFT.

Les résultats obtenus sur l'indium avec la durée maximale de la FFT sont très comparables à ceux obtenus sur l'or. La résolution en masse à basse pression est supérieure à 100 000, reste stable jusqu'à une pression de 10^{-8} mbar puis chute à environ 7 000 vers $7*10^{-7}$ mbar (pression maximale étudiée lors

de cette étude). A basse pression et tout au long du plateau, nous observons l'influence de la durée FFT (attendue) sur la résolution en masse, qui chute plus la durée FFT diminue. Sur les plus courtes FFT, la valeur de la résolution en masse est ainsi constante jusqu'à des pressions plus élevées (plateau plus long) mais à la pression la plus élevée, la valeur de résolution en masse est égale pour toutes les durées FFT. A haute pression, nous finissons par nous affranchir de l'influence de la durée FFT.

Concernant l'adénine, la même tendance s'observe. A basse pression, les résolutions en masse s'échelonnent selon les durées FFT. A plus courtes durées de traitement FFT, les plateaux sont constants à des pressions plus élevées mais tous les points des différentes durées FFT pour une même pression tendent vers la même résolution en masse. A haute pression, la durée FFT ne permet pas une détection plus « facile » des organiques. La cause ne semble donc pas provenir de ce qui se passe dans la seconde chambre à vide, lorsque les ions rentrent dans l'Orbitrap mais en amont (c'est-à-dire dans la première chambre). En effet, le but de cette étude étant de caractériser les performances de notre analyseur, nous nous sommes principalement intéressés aux phénomènes pouvant se dérouler au sein de cette seconde chambre. Néanmoins, la première chambre subit également cette augmentation de pression et est même la première impactée. Or, c'est dans cette chambre que s'effectue l'ionisation de notre échantillon. Le plasma produit à haute pression peut être différent que celui produit à basse pression et de plus, le libre parcours moyen des molécules à haute pression sera bien différent (de l'ordre du cm) que celui en ultra vide (de l'ordre du km). Le nombre de collision pouvant être bien plus élevé, il se peut que la cellule Orbitrap ne reçoive pas suffisamment d'ions pour permettre une analyse.

4- **Comparaison entre métal et organique**

A partir des données enregistrées durant cette étude, nous pouvons représenter sur le même graphique la courbe présentant les résultats sur l'adénine (en vert sur la Figure 4-19) et celle présentant les résultats sur l'indium (en rouge sur la Figure 4-19) pour une durée FFT de 832 ms (permettant d'obtenir les résolutions en masse les plus hautes). Cette représentation permet de visualiser directement la différence entre un métal et un organique tant au niveau de la pression à laquelle chute la résolution en masse que la pression maximale à laquelle il est possible de détecter un organique. Selon ces deux critères, la pression nécessaire est toujours plus basse pour un organique par rapport à un métal. Nous pouvons attribuer cette observation à la structure plus réactive d'une molécule organique. Comme expliqué dans la section précédente, l'augmentation du nombre de collisions (notamment dans la première chambre) suite à l'augmentation de la pression va avoir tendance à détruire rapidement les molécules organiques ce qui explique la difficulté de leur détection. Dans ce cas, ce n'est pas la pression de 10^{-7} mbar dans la chambre Orbitrap qui est en cause mais la pression de 10^{-3} mbar dans la première chambre à vide, qui ne permet pas la transmission de suffisamment d'ions.

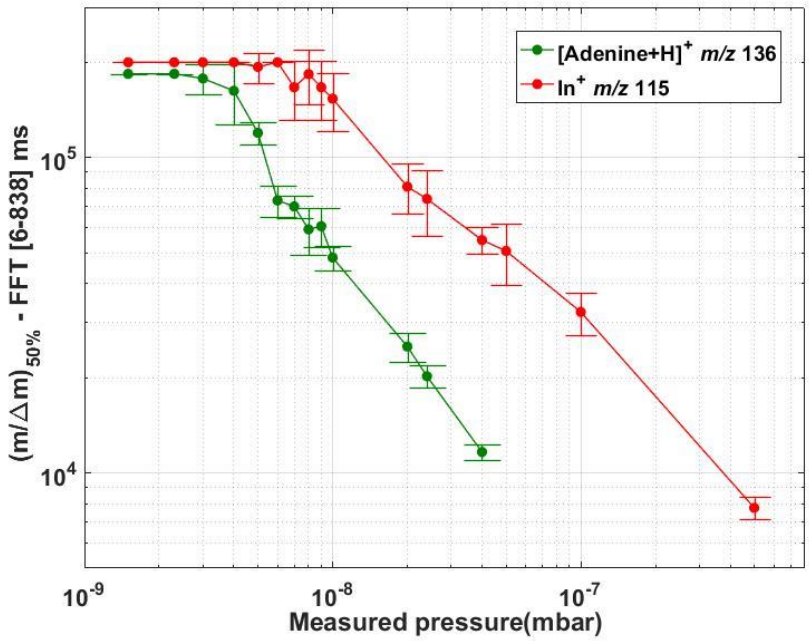


Figure 4-19 : Evolution de la résolution en masse calculée à mi-hauteur en fonction de la pression dans la chambre Orbitrap pour l'adénine (en vert) et l'indium (en rouge) pour une FFT de 832 ms.

Cette étude permet de mettre en évidence que les différents types d'éléments et molécules (organiques et métaux dans ce cas précis) présentent un comportement similaire au niveau de la résolution en masse face à une augmentation de la pression. Néanmoins, il faut distinguer les phénomènes se produisant dans la première chambre et ceux se produisant dans la seconde chambre, où s'effectue l'analyse en masse. En effet, la cellule Orbitrap nécessite une pression basse pour fonctionner de façon optimale et donner ses plus hautes performances analytiques mais elle est aussi dépendante du nombre d'ions introduits dans le piège. Ce nombre, trop élevé ou trop faible, ne permettra pas une analyse en masse (signal saturé ou trop faible).

Face aux résultats obtenus, nous pouvons conclure que les molécules organiques, avec une structure moléculaire plus fragile que les métaux, sont plus sensibles à l'élévation de la pression notamment par l'augmentation de la fréquence de collision. Cette conclusion est néanmoins à nuancer et d'autres tests sont à envisager comme par exemple connecter la bouteille de gaz directement à la chambre Orbitrap, via la jauge de pression. Le dispositif expérimental proposé durant cette étude avait été réalisé ainsi pour des raisons purement pratiques de connexion de la bouteille de gaz au prototype. Cependant, au vu des résultats et de la difficulté de détection des organiques à 10^{-7} mbar (pression dans la chambre Orbitrap), il pourrait être intéressant d'effectuer une nouvelle étude en changeant le dispositif expérimental. Ceci permettrait notamment de pouvoir comprendre où se déroulent les phénomènes qui empêchent la détection des organiques à plus haute pression et tenter de pouvoir les identifier plus précisément.

3 Conclusions sur les performances analytiques dans un contexte spatial

Les performances analytiques du prototype LAb-CosmOrbitrap (TRL 3) identifiées dans ce chapitre sont résumées dans le Tableau 4-2. Il est à noter que les objectifs TRL du développement R&T de l'analyseur en masse CosmOrbitrap sont de garantir en objectif minimum une résolution en masse R = 50 000 et en objectif maximum 100 000 à la mi-hauteur du pic (FWHM pour Full Width at Half Maximum) à *m/z* 56 sous de bonnes conditions de vide (10^{-9} mbar), pour une version spatiale finale. Le prototype actuel montre pleinement que ces objectifs sont atteints en conditions laboratoire. Pour le LAb-CosmOrbitrap (TRL 3), nous obtenons une résolution en masse (FWHM) de 180 000 à m/z 136 (valeur référencée dans le tableau) et une valeur moyenne de 350 000 à *m/z* 28 (Figure 4-2). A une même masse nominale, deux isotopologues faisant intervenir un échange isotopique provenant d'éléments différents peuvent être distingués. Nous pouvons nous baser sur l'exemple de l'adénine où il est possible de séparer $^{12}C_4{}^{13}C_1{}^{1}H_5{}^{14}N_5$+H et $^{12}C_5{}^{1}H_5{}^{14}N_4{}^{15}N_1$+H. L'écart de masse entre ces deux isotopologues est de 0.0064 u. La résolution nécessaire pour séparer ces deux pics à cette masse est de 21 417. Les valeurs de résolution en masse calculées et présentées, notamment sur l'adénine, montrent la capacité du LAb-CosmOrbitrap à distinguer et identifier de façon univoque des isotopologues organiques.

L'étude en pression dégradée conduite avec le LAb-CosmOrbitrap TRL 3 a démontré que ces objectifs de résolution seront garantis, avec une pression dans la chambre à vide de la cellule Orbitrap d'au-moins 10^{-8} mbar. L'interaction entre les deux chambres reste à préciser, les tests effectués et présentés dans ce chapitre ne permettant pas de conclure sur la chambre induisant la perte de signal des molécules organiques à pression plus élevée. Pour rappel, il peut s'agir (i) d'une fréquence de collisions trop forte provenant de la pression élevée dans la chambre d'ionisation ne permettant pas la transmission de suffisamment d'ions dans la chambre Orbitrap ou (ii) d'une fréquence de collision trop élevée au sein même de la cellule faisant perdre leur cohérence aux ions durant la mesure et, de fait, chuter la résolution en masse. Si l'on se base sur l'étude de la résolution en masse de l'adénine en fonction de la dégradation de pression, il semble possible de monter à une pression de 10^{-8} mbar dans la chambre Orbitrap tout en conservant une haute résolution en masse de plus de 40 000 à *m/z* 136, supérieure à celle de DFMS-ROSINA (R= 3 000 à *m/z* 28, à 1% de la hauteur du pic correspondant à R= 9 000 FWHM (Rubin et al., 2015; Schläppi B. et al., 2010), actuellement la plus haute résolution d'un spectromètre de masse embarqué dans l'espace.

Critère de performance analytique en spectrométrie de masse	Performances du LAb-CosmOrbitrap
Résolution en masse	**180 000** (FWHM) à ***m/z* 136** (signal de 832 ms) **380 000** (FWHM) à ***m/z* 136** (signal de 3 s)
Précision en masse	Calibration échantillon d'intérêt - étude des isotpologues: **< |5| ppm** Calibration support indium + dépôt solide: **< |16| ppm** Calibration support aluminium + dépôt liquide: **< |2| ppm**
Rapports isotopiques	(+/-) **5 %** avec traitement FFT [100-500] ms **< 5 %** avec traitement FFT [70] ms
Pression nécessaire	études des organiques: **< 4*10-9 mbar**
Gamme de masse	*m/z* **[masse n°1 - 30xmasse n°1]** *m/z* **[8 - 240]** (étude des basses masses) *m/z* **[1 - 30]** (détection de l'hydrogène) *m/z* **[240 - 7000]** (étude des hautes masses) *m/z* **[100 - 3000]** (hautes masses incluant l'indium)

Tableau 4-2 : Récapitulatif des performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap (TRL 3) mises en évidence dans ce chapitre. Les performances sont données pour une pression optimale dans les deux chambres à vide du prototype, pour rappel 10^{-8} mbar dans la chambre d'ionisation et 10^{-9} mbar dans la chambre Orbitrap. Les valeurs de résolution en masse sont calculées à la mi-hauteur du pic (FWHM).

Dans un contexte de mission vers des objets à atmosphère peu dense (tels que les astéroïdes ou les comètes), nous pouvons reprendre l'exemple de l'instrument COSIMA de la mission Rosetta. Ce spectromètre de masse est un TOF-SIMS (pour rappel, spectromètre à temps de vol à ionisation secondaire, les techniques d'ionisation et d'analyse étant décrites dans l'Annexe B) permettant une résolution de 1 400 à *m/z* 100 FWHM (Kissel et al 2007). Les cibles carrées, d'1 cm de côté, étaient exposées vers la comète afin d'en recueillir les poussières puis, à l'aide du bras robotisé (déjà évoqué à la fin du chapitre précédent), amenées au système d'ionisation pour en permettre l'analyse en masse. Une telle résolution permet la séparation de pics de masses nominales différentes adjacentes. La comparaison entre COSIMA et le LAb-CosmOrbitrap est d'autant plus pertinente ici que ces deux configurations instrumentales permettent l'analyse de particules solides. De plus, du fait de l'environnement cométaire dans lequel a évolué le TOF-SIMS de Rosetta, la pression se trouve être suffisamment basse pour pouvoir comparer son pouvoir résolutif à celui du LAb-CosmOrbitrap en pression optimale. Avec les performances analytiques démontrées dans ce chapitre et résumées dans le Tableau 4-2, le LAb-CosmOrbitrap montre sa capacité à répondre aux mêmes objectifs scientifiques que COSIMA et à permettre une caractérisation chimique des poussières cométaires plus poussée, notamment par la séparation et l'identification univoque de composés pouvant présenter la même masse nominale.

La comparaison avec le DFMS-ROSINA est plus délicate car les échantillons étudiés sont de natures différentes. Il s'agit, dans le cas de l'instrument de Rosetta, de l'analyse de la phase gazeuse et non plus solide. Pour permettre une comparaison plus juste, il faudrait ainsi considérer une configuration EI-CosmOrbitrap, par exemple, c'est-à-dire un analyseur CosmOrbitrap couplé avec une ionisation par impact électronique. Cette configuration permettrait en effet l'analyse de composés gazeux. La forte reproductibilité des spectres obtenus en impact électronique représente un avantage fort, particulièrement si couplé avec un analyseur de type CosmOrbitrap. Une telle configuration serait à tester pour étayer cette hypothèse et chiffrer les performances analytiques qui y seraient associées. L'idée d'un système d'ionisation multiple couplé à l'analyseur CosmOrbitrap a été étudiée et est actuellement en développement. Cette perspective sera détaillée dans la conclusion générale de ce manuscrit. Pour revenir à DFMS-ROSINA, sa résolution a été suffisante pour (i) distinguer la molécule CO de N_2, en réponse à la caractérisation élémentaire du gaz analysé ou encore (ii) séparer les isotopologues ^{12}CH et ^{13}C permettant la détermination de la composition isotopique des volatiles, deux des objectifs de cet instrument. Néanmoins, il est à noter également que la gamme de masse du DFMS-ROSINA peut représenter un paramètre critique pour son pouvoir résolutif. En effet, la résolution R= 9 000 FWHM à *m/z* 28 est possible pour un mode de fonctionnement de l'instrument sur une gamme de masse réduite, par petites tranches de 2 à 4 unités de masse. La gamme de masse pouvant s'étendre jusqu'à 144 u, si l'analyse s'effectue de 1 à 144 u, la résolution de l'instrument sera considérablement diminuée. La technologie Orbitrap permet des performances optimales depuis une masse minimale jusqu'à 30 fois cette masse (dernière ligne du Tableau 4-2). Si l'on se concentre à nouveau sur le pouvoir résolutif (en conditions de pression optimale), celui-ci est assuré de 1 à 30 u (dans le cas où l'étude de l'hydrogène fait partie des objectifs scientifiques), de 8 à 240 u (permettant l'étude des basses masses) ou encore de 240 à 7 000 u (pour l'étude des hautes masses). Deux cartes d'acquisition pourraient permettre de travailler sur deux gammes de masse distinctes de façon optimale.

Nos expériences menées, avec une configuration LAb-CosmOrbitrap, sur l'influence de la durée de traitement FFT lors de l'acquisition des spectres, permettent également d'aborder la programmatique des tests à effectuer en vol. La différence majeure s'observe entre la résolution en masse nécessitant de longues durées de traitement FFT et l'étude des rapports isotopiques dont les courtes durées de traitement FFT favorisent la précision. Les données brutes CosmOrbitrap étant lourdes (4 millions de points enregistrés sur 32 bits équivalent à 16 Mo pour un spectre) le stockage des données et la transmission par télémétrie devront être étudiés pour être les plus efficaces et économes en espace de stockage et tailles des données. Si les données brutes peuvent être télétransmises, le traitement FFT peut ainsi être effectué a posteriori et un seul tir laser suffit. Dans le cas contraire, il faut envisager d'effectuer au minimum deux tirs laser sur un même échantillon : un tir laser dont le signal reçu sera traité par une courte FFT et un tir laser dont le signal sera traité par une longue FFT. Il serait néanmoins pertinent d'envisager l'envoi d'au moins un spectre de données brutes de chaque échantillon frais.

En phase de réalisation d'un instrument, les performances analytiques requises pour un instrument de vol sont essentiellement dépendantes des objectifs scientifiques de la mission envisagée. Les compositions chimiques élémentaires de nombreux objets du Système Solaire, tels les planètes

telluriques, les géantes gazeuses et leurs lunes, certaines comètes et astéroïdes, sont aujourd'hui connues et nécessitent désormais des analyses chimiques plus poussées. La diversité des environnements que pourrait étudier un spectromètre de masse embarquant un analyseur de type CosmOrbitrap étant considérable, il est nécessaire de tester des molécules représentatives de l'environnement ciblé pour la mission : molécules organiques, minéraux ou bien mélanges d'organiques avec des minéraux par exemple.

Si nous prenons un objectif scientifique basé sur la caractérisation de l'habitabilité d'un environnement et la recherche de biosignatures (comme c'est le cas pour la mission Dragonfly à destination de Titan évoquée dans le Chapitre 1), celui-ci requiert la détection et l'analyse chimique de molécule prébiotique d'intérêt exobiologique que sont par exemple les acides aminés. Les acides aminés sont une grande famille chimique et il est nécessaire d'utiliser une gamme de masse suffisamment large pour détecter les plus simples tel que la glycine à *m/z* 75 et les plus lourds tel que le tryptophane à *m/z* 204. La chimie organique complexe s'observant dans l'atmosphère de Titan et notamment mise en évidence par l'instrument INMS montre également le besoin de pouvoir étudier des masses à plusieurs centaines d'unités de masse et même plusieurs milliers d'unités de masse si nous prenons en compte les ions négatifs détectés par CAPS. Le chapitre suivant s'inscrit dans la continuité de la démonstration des capacités de la configuration LAb-CosmOrbitrap appliquée à la future exploration de Titan, laboratoire naturel unique pour l'étude de la chimie organique complexe.

Chapitre 5 Etude de mélanges organiques complexes simulant l'environnement de Titan

1 Objet d'étude : des analogues d'aérosols de Titan appelés tholins

Dans les années 1970, la communauté scientifique s'attache à caractériser la composition de l'atmosphère de Titan, basée alors majoritairement sur les observations des télescopes terrestres. Parmi eux, Carl Sagan prédit que l'atmosphère de Titan contient des molécules organiques complexes (Sagan, 1974, 1971) et contribue à développer l'un des premiers dispositifs expérimentaux de laboratoire générant un matériau solide complexe, de nature organique, baptisé « tholins ». Celui-ci est généré par l'irradiation de mélanges de gaz par diverses sources d'énergie (Khare and Sagan, 1973; Sagan and Khare, 1979). Les données reçues de missions passant à proximité du système Saturnien, telles que Pioneer 11 (1979), Voyager I (1980) et Voyager II (1981), ainsi que celles des télescopes spatiaux affinent les expériences de synthèse de ces analogues d'aérosols de Titan. Depuis, dans de multiples laboratoires internationaux, de nombreuses plateformes instrumentales de plus en plus complexes ont été mises au point (Cable et al., 2012 and reference therein). Certaines utilisent une lampe UV pour simuler l'irradiation solaire, permettant la dissociation des mélanges gazeux introduits (N_2 et CH_4 dans le cas de l'étude de Titan) (Ferris et al., 2005; Trainer et al., 2006). On parle de production de tholins par photochimie. Mais l'énergie de dissociation du diazote est trop élevée pour permettre une ionisation directe de ces molécules par les expériences de photochimie qui utilisent des fenêtres de fluorure et coupent les longueurs d'onde inférieures à 110 nm. Des composés azotés impliqués dans la chimie de Titan doivent être ainsi ajoutés au mélange gazeux.

Dans d'autres dispositifs, cette dissociation est effectuée par les électrons d'un plasma généré par une décharge électrique (Coll et al., 1999; Sciamma-O'Brien et al., 2014; Szopa et al., 2006). Une des expériences les plus célèbres utilisant ce qu'on appelle un plasma réactif est l'expérience de Miller-Urey de 1953 (Miller, 1953) qui permet alors la synthèse d'acides aminés en laboratoire en reproduisant les conditions de composition chimique atmosphérique de la Terre primitive. Appliquée à la production d'analogues d'aérosols de Titan, cette méthode présente l'avantage de dissocier le diazote comme le méthane.

Grâce aux avancées technologiques en laboratoire, l'étude de ces analogues à l'aide de la spectrométrie de masse à haute résolution permet une profonde analyse des mécanismes chimiques impliqués dans leur croissance (Gautier et al., 2014; Pernot et al., 2010; Vuitton et al., 2010). Les résultats obtenus sont ainsi extrapolés aux mécanismes pouvant se produire dans l'atmosphère de Titan.

L'analyse présentée dans ce chapitre porte sur des tholins synthétisés par un dispositif utilisant un plasma réactif au LATMOS (Szopa et al., 2006), à l'aide du LAb-CosmOrbitrap. L'objectif est de

démontrer l'intérêt de cette configuration instrumentale dans l'analyse de la matière organique complexe représentée ici par les analogues d'aérosols de Titan. Nous souhaitons ainsi étudier (i) sa pertinence en tant que futur instrument spatial à bord de prochaines missions *in situ* liées à l'étude des mondes organiques telles que sont suspectées être les lunes glacées des planètes géantes du Système Solaire et (ii) mettre en évidence les atouts de ce développement instrumental, ainsi que la complémentarité qu'il apporte, en tant que technique de laboratoire dans la compréhension des analogues d'aérosols de Titan.

1- **Synthèse par le dispositif PAMPRE**

Le dispositif PAMPRE (Production d'Aérosols en Microgravité par Plasmas REactifs), au LATMOS, permet la synthèse d'analogues d'aérosols de Titan à l'aide d'un plasma radio-fréquence (RF) à couplage capacitif. Son fonctionnement, détaillé dans Szopa et al., 2006, est brièvement résumé dans cette partie. Un mélange gazeux composé de diazote et de méthane (la concentration de méthane pouvant être ajustée de 1 à 10%) est introduit dans le réacteur. Ce mélange simule la composition chimique de l'atmosphère de Titan, et plus précisément de son ionosphère. Celle-ci est en effet majoritairement composée de diazote (98,2-95%) et de méthane (1,8-5%) (Cui et al., 2009; M Flasar et al., 2005; Waite et al., 2005). Le plasma est produit par une décharge électrique radio fréquence (13.56 MHz). Il permet la dissociation et l'ionisation des molécules de N_2 et CH_4 par l'intermédiaire des électrons, à l'image de la photodissociation et de l'ionisation par les électrons énergétiques de la magnétosphère de Saturne dans l'ionosphère de Titan. Il ne s'agit pas de l'ionisation prédominante dans l'ionosphère de Titan, celle-ci étant initiée par impact électronique, mais elle permet une chimie ion-molécule représentative qualitativement de celle initiée par les UV. Les données provenant des instruments CAPS et INMS de la mission Cassini ont en effet permis de mettre en évidence une chimie basée sur un couplage de processus entre molécules neutres et ions (Waite et al., 2007). Cette chimie ions/neutres est assez bien reproduite par le réacteur PAMPRE, à température et pression plus élevée, mais avec un taux d'ionisation de l'ordre du ppm comme dans l'ionosphère de Titan.

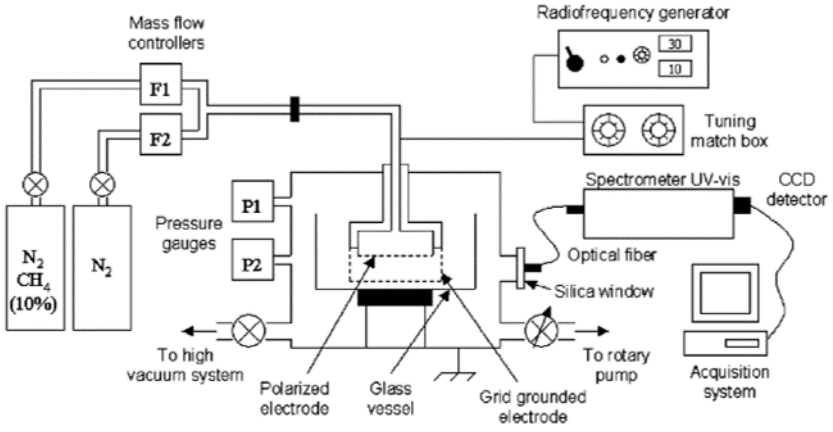


Figure 5-1 : Schéma du dispositif expérimental PAMPRE. Tiré de Szopa et al., 2006.

L'utilisation d'un plasma radio-fréquence à couplage capacitif dans PAMPRE permet de plus la production de particules solides en suspension dans la décharge, permettant de s'affranchir d'effets de paroi pour la croissance des grains. Le schéma du dispositif, tiré de Szopa et al., 2006, est proposé en Figure 5-1. Le dispositif fonctionne à température ambiante et à une pression de l'ordre du mbar.

Le réacteur et la décharge plasma sont visibles sur la Figure 5-2.

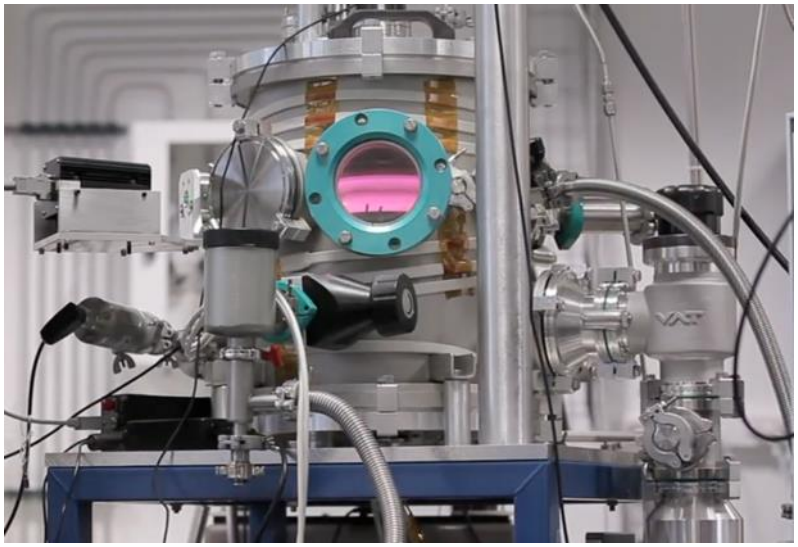


Figure 5-2 : Photo du réacteur PAMPRE durant une décharge plasma. Le plasma est visible à travers le hublot (couleur rosée).

Les tholins produits sont récupérés sous forme de particules solides de taille sub-micrométrique recueillies dans un cristallisoir situé dans la chambre. Pour récupérer les échantillons le vide est cassé et le réacteur mis à l'air pour permettre son ouverture. Le cristallisoir est extrait de la chambre et les tholins sont récoltés mécaniquement. Les tholins étudiés dans le cadre de cette étude, avec le LAb-CosmOrbitrap, sont visibles dans le cristallisoir en Figure 5-3.

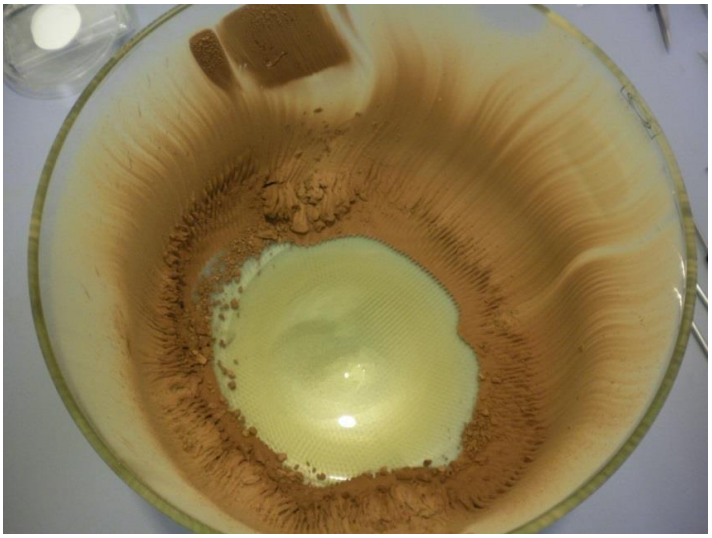


Figure 5-3 : Photo du cristallisoir collectant les tholins durant leur synthèse (dans le cas des tholins produits avec 5% de méthane, il faut environ 3h pour produire une centaine de milligrammes de poudre solide). La récupération se fait mécaniquement.

2- Conditions expérimentales des tests LAb-CosmOrbitrap

Les analogues de Titan dont l'analyse fait l'objet de ce chapitre ont été produits dans un mélange gazeux composé de 95% de diazote et 5% de méthane. A l'image des tests effectués pour l'identification des deux composés organiques envoyés par la JAXA et dont l'analyse est présentée dans le Chapitre 3, nous avons choisi de procéder en pressant simplement la poudre solide sur un support d'indium. Cette méthode de dépôt est la plus représentative d'une analyse spatiale *in situ*, où il est difficilement envisageable d'inclure une étape de dissolution dans un solvant. Les résultats présentés dans la suite de ce chapitre sont ainsi obtenus suite à l'ionisation laser des tholins solides.

a) Caractérisation de la fluence

Afin de mesurer précisément les tailles de spot, nous permettant d'en déduire une fluence, des analyses au microscope 3D du GREMI à Orléans (comme annoncé dans le Chapitre 2) ont été réalisées. Les dépôts de tholins solides pressés sur indium sont très inhomogènes et rendent difficiles la distinction entre le spot laser et la surface détruite de l'échantillon (plus étendue), apportant une confusion sur la fluence réelle. Pour obtenir une surface plus régulière et plus fine, une nouvelle série de mesures a été réalisée sur un film de dépôt liquide de tholins évaporés sur une surface d'aluminium (comme illustré sur la photo de gauche en Figure 5-4).

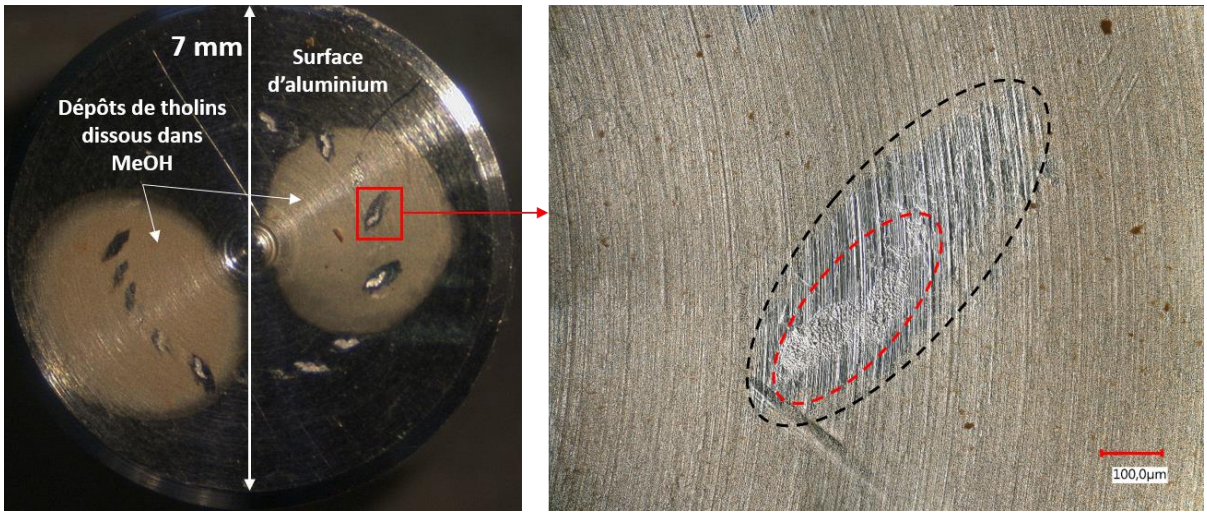


Figure 5-4 : A gauche, photo prise à la loupe binoculaire d'un porte-échantillon aluminium sur lequel sont effectués deux dépôts de tholins en solution dissous dans le méthanol. Les spots laser sont visibles à la surface de l'échantillon et du porte-échantillon. Le spot encadré en rouge est présenté en zoom sur la photo de droite. Celle-ci est prise au microscope 3D (GREMI). La zone encerclée en pointillés rouges délimite l'impact laser. On reconnait l'aspect fondu de la surface d'aluminium provenant du tir laser. La zone encerclée en pointillés noirs, plus large, indique la surface thermo-désorbée de l'échantillon.

Pour cela, les particules solides de tholins ont été dissoutes dans divers solvants. L'eau, le méthanol et l'acétonitrile ont été testées, bien qu'aucun des trois ne permettent une dissolution totale. C'est dans le méthanol que la dissolution semble être la plus efficace. Le surnageant de cette solution a ainsi été prélevé puis déposé, par gouttelettes de 2,5 µL superposées les unes aux autres (4 gouttelettes avec

observation d'un temps d'évaporation après chaque dépôt), sur un support d'aluminium. Un zoom au microscope 3D sur l'un de ces spots est présenté en Figure 5-4 (photo de droite).

La zone ablatée est celle où l'on observe une modification de la surface d'aluminium : aspect fondu semblant avoir solidifié (zone encerclée en rouge). Le calcul de sa surface associé à l'énergie déposée pour ce tir laser nous permet d'estimer une fluence de 2,6 J/cm^2. Cette zone ablatée est entourée par une zone plus faiblement dégradée où l'on observe une disparition de la couche d'échantillon mais sans effet sur la surface d'aluminium, que l'on peut alors attribuer à de la thermo désorption (zone encerclée en noir). La fluence totale pour cette plus grande zone est effectivement de 0,4 J/cm^2. Les conditions de dépôts (solide ou en solution) vont affecter l'ionisation de l'échantillon ainsi que la fluence, mais ce test sur support d'aluminium avec dépôt en solution permet d'obtenir une estimation fiable de la fluence et ainsi de confirmer le régime transitoire ablation/désorption des tests réalisés.

b) Protocole expérimental

Comme décrit au Chapitre 2, l'ionisation du dispositif LAb-CosmOrbitrap est réalisée grâce à un laser Nd-YAG à 266 nm et non plus un laser UV à azote à 337 nm utilisé antérieurement. Nous savons cette longueur d'onde de 266 nm être plus efficace pour l'ionisation des molécules organiques (Goesmann et al., 2017) et il a également été démontré que les tholins présentent une meilleure absorption pour des longueurs d'onde tendant vers l'UV lointain (Gavilan et al., 2018).

Cette expérience est réalisée pour la première fois avec le LAb-CosmOrbitrap. Une gamme d'énergie très large a ainsi été testée, de 50 à 700 µJ. En effet, ne pouvant prévoir le comportement de l'échantillon face à l'ablation laser, il a fallu déterminer la gamme d'énergie permettant d'ioniser les tholins pour obtenir suffisamment de signal sans détruire complètement l'échantillon en un seul et unique tir.

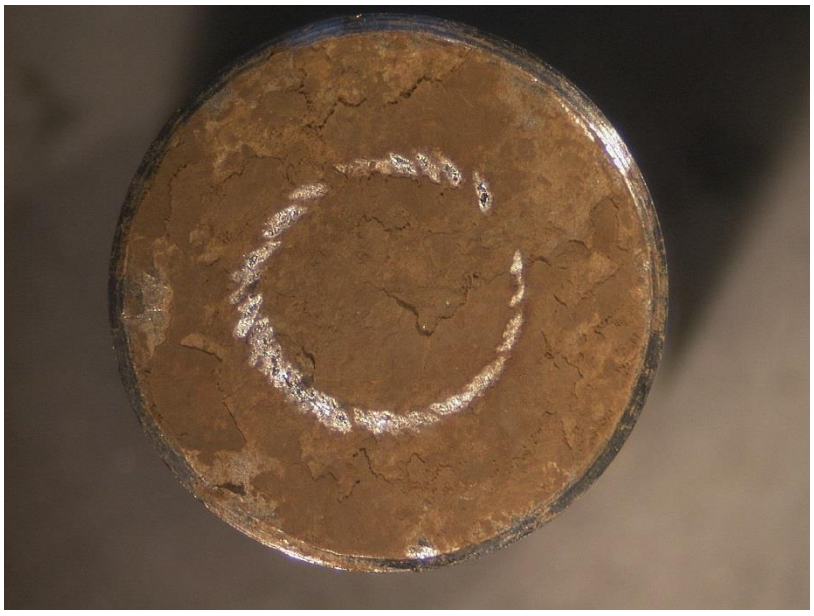


Figure 5-5 : Photo du dépôt de tholins solide sur un porte-échantillon d'indium. Impacts des tirs laser ayant détruit l'échantillon

Pour cela, nous avons commencé à de faibles énergies, en augmentant progressivement jusqu'au maximum de l'énergie que nous pouvions utiliser. Même à basse énergie, l'échantillon se détruit rapidement sous l'impact des tirs laser. Afin de pallier cet effet et d'ioniser une surface « neuve » de l'échantillon, des rotations successives du porte-échantillon ont été effectuées. En effet, de manière à conserver tous les réglages optiques, le déplacement de la canne de transfert est rotatif. Le dépôt de tholins solides pressés sur un support d'indium est présenté en Figure 5-5 et la surface ionisée de l'échantillon, impactée par les tirs laser, y est visible. La taille des spots est dépendante du nombre de tirs laser effectués au même endroit, avant un déplacement. L'épaisseur du dépôt est également un facteur important car il renseigne sur la quantité de matériau ablaté. Néanmoins, nous ne pouvons garantir une épaisseur constante sur toute la surface du dépôt et nous ne possédons pas d'instrument adéquat pour la mesurer. Une possible variation de l'épaisseur du dépôt peut ainsi induire une certaine variabilité d'un tir à l'autre.

Ce chapitre a donc pour but de présenter les résultats obtenus lors de l'analyse directe d'un dépôt solide de tholins, sur un support métallique d'indium, par le dispositif LAb-CosmOrbitrap. Le pulse laser dure 4 ns et le signal est enregistré sur 838 ms. La durée de traitement FFT a été appliquée sur la presque totalité du signal acquis, soit [6-838] ms, garantissant ainsi une haute résolution en masse. Aucune fenêtre d'apodisation n'a été ajoutée. Les tholins analysés ici ont été produits dans un mélange gazeux de 5% de méthane et 95% de diazote, à l'aide du réacteur à plasma PAMPRE. La méthode de dépôt tend à se rapprocher d'une configuration spatiale.

2 Analyse de dépôt solide de tholins par le LAb-CosmOrbitrap

1- Spectres de masse obtenus avec le LAb-CosmOrbitrap

C'est avec une gamme d'énergie s'étalant de 150 à 200 µJ que l'on a obtenu les réponses spectrales les plus significatives : des motifs présentant une allure polymérique dans la gamme de masse de 20 à 200 u, qui seraient composés majoritairement de carbone, d'hydrogène et d'azote. Lors de ce balayage en énergie, deux types de spectres de masse se sont dégagés. Le premier type de spectre de masse est présenté sur la Figure 5-6. L'ion $^{115}In^+$, sur lequel a été effectuée la calibration interne montre une forte intensité. Les autres pics qui se dégagent du motif polymérique entre 20 et 200 u sont ceux des ions à *m/z* 60,0556, *m/z* 43,0290 et *m/z* 85,0507 identifiés respectivement par CH_5N_3 (guanidine+H), CH_2N_2 et $C_2H_4N_4$ (cyanoguanidine+H). La guanidine a été notamment mise en évidence dans Pernot et al., 2010, comme un composé possiblement impliqué dans les mécanismes de croissance des tholins et la cyanoguanidine a été strictement identifiée dans les tholins dont l'analyse est présentée dans Gautier et al., 2016.

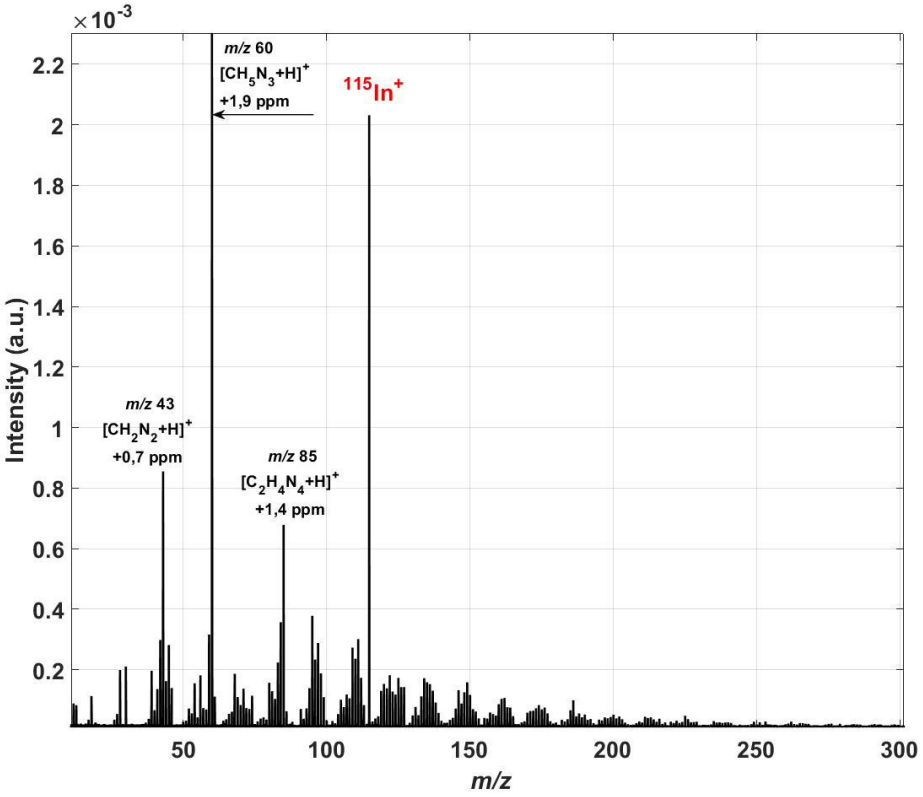


Figure 5-6 : Spectre de masse LAb-CosmOrbitrap sur dépôt de tholins solide pressés sur un support d'indium, enregistré à une énergie de 171 µJ. L'ion positif d'indium, provenant de l'ionisation du support et sur lequel est effectuée la calibration, est indiqué.

Le second type de spectre de masse est présenté en Figure 5-7. Le même motif polymérique dans la même gamme de masse est observé, mais à plus faible intensité. Le pic à *m/z* nominal 60 est toujours visible mais l'espèce majoritaire observable sur le spectre est, cette fois-ci, l'indium à 115 u. La différence principale avec le spectre précédent est l'observation de pics assez intenses à plus hautes masses. Ces pics ressortent du motif polymérique observé en amont. Du fait de la forte intensité de l'indium sur ce type de spectre, nous pouvons supposer la formation d'adduit entre indium et matériel organique. Dans de précédentes études (voir Chapitre 3 sur l'identification à l'aveugle des molécules organiques) la formation de ce type d'adduits a déjà été mise en évidence. Par soustraction de la masse de l'indium, il est alors possible d'identifier la masse d'un composé organique d'intérêt (Selliez et al., 2018, en préparation). Un pic particulier identifié sur ce spectre est le cluster d'indium à *m/z* 229,8065. Ce cluster est formé par un atome neutre d'indium avec son ion positif ($^{115}In + {}^{115}In^+$).

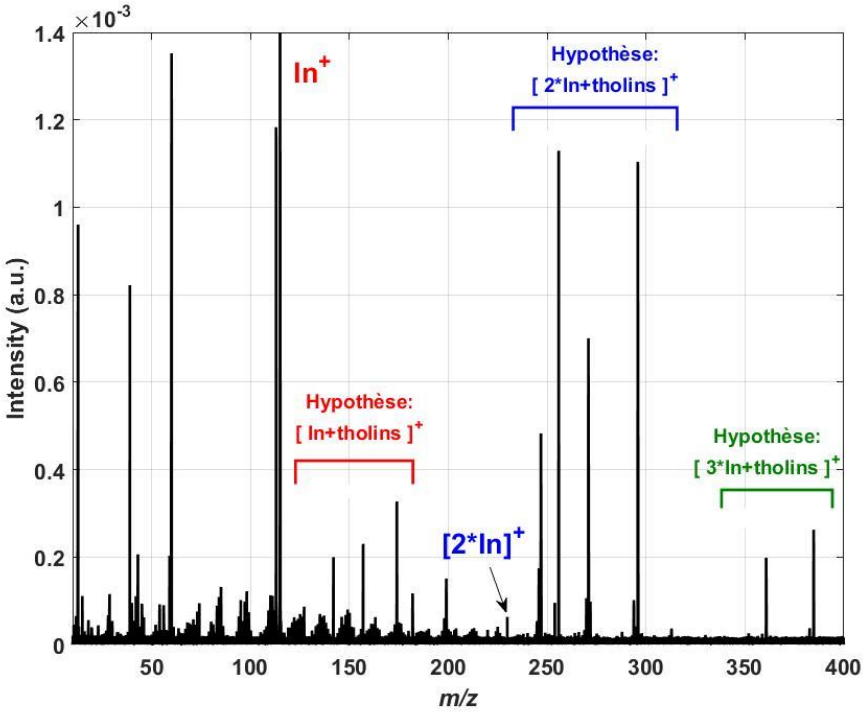


Figure 5-7 : Spectre de masse LAb-CosmOrbitrap sur dépôt de tholins solide pressés sur un support d'indium, enregistré à une énergie de 186 µJ.

Nous pouvons alors suspecter qu'aux masses plus élevées que ce cluster d'indium, les pics observés seraient des adduits entre le cluster et le matériel organique. Au-dessus de *m/z* 300, nous émettons l'hypothèse de l'observation du même type de structure de la forme $[3*In+tholins]^+$. Afin de confirmer la nature des pics observés et de caractériser le motif polymérique, diverses représentations analytiques ont été successivement utilisées : le diagramme de défaut de masse, le diagramme de Kendrick et le diagramme de Van Krevelen. Les objectifs de l'étude sont ainsi (i) de vérifier la présence de structures dues aux tholins sur les spectres et (ii) de contraindre la construction du motif polymérique observé à l'aide des représentations analytiques citées et par comparaison des résultats à la littérature.

2- Représentation en diagramme de défaut de masse (DMvM)

Le diagramme de défaut de masse (MDvM) du premier type de spectre de masse (en Figure 5-6) est présenté en Figure 5-8. Le point relatif à l'ion $^{115}In^+$, qui présente une contribution de DM négatif, a volontairement été indiqué en rouge. Les deux autres points à DM négatif, encadrés en rouge, sont supposés être des adduits entre indium et tholins.

Une forte contribution de points avec un DM positif se détache dans la même gamme de masse que le motif polymérique que nous pensons lié aux tholins, entre *m/z* 20 et *m/z* 200. De plus, en considérant que les ions observés seraient majoritairement constitués de carbone, d'hydrogène et d'azote, les DM associés ne peuvent être que positifs.

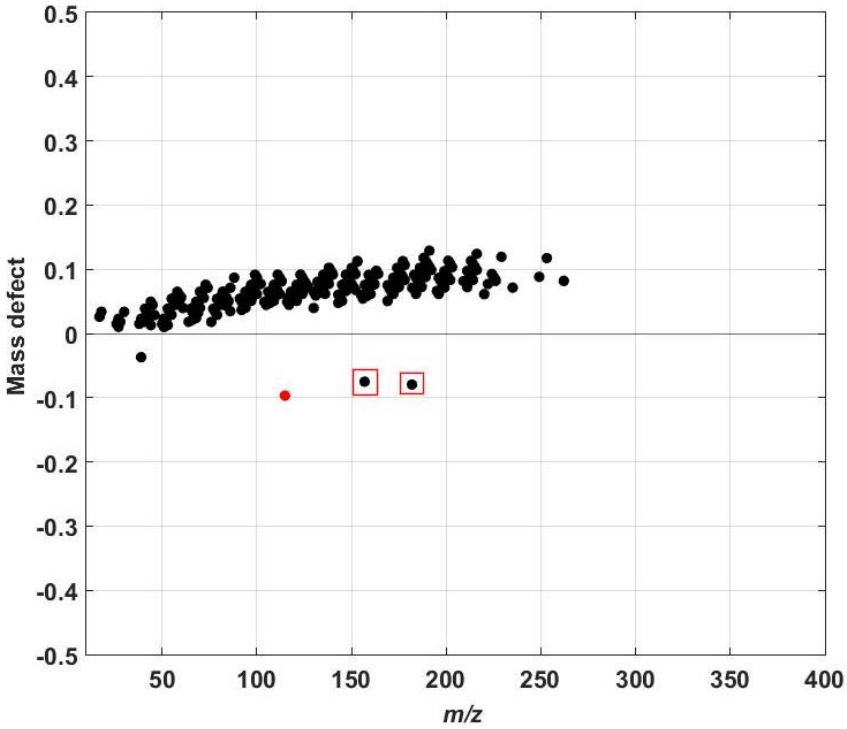


Figure 5-8 : Diagramme de défaut de masse relatif au spectre présenté en Figure 5-6. Le point rouge représente l'ion positif de l'isotope majeur de l'indium.

Le DMvM du second type de spectre (Figure 5-7) est présenté en Figure 5-9, Nous observons à nouveau la contribution de points présentant un DM positif, mais avec cette fois-ci une contribution plus forte de points présentant un DM négatif (que pour le diagramme précédent). L'étude de cette deuxième contribution (négative) s'effectue donc sur ce DMvM.

Les points de l'ion $^{115}In^+$ et celui du cluster d'indium à *m/z* 230 sont indiqués précisément sur la Figure 5-9, respectivement en rouge et en bleu. Dans le même alignement, des points aux mêmes *m/z* des pics intenses observés en Figure 5-7 se retrouvent et sont mis en évidence par les encarts de couleur. Dans le rectangle rouge, nous retrouvons les deux points proches de DM= -0,1 présents sur le DMvM précédent. En vert, nous indiquons la position du cluster d'indium impliquant trois fois cet élément (à *m/z* 344,7100). Celui-ci n'est pas observé sur le spectre. Néanmoins, les points situés entre 350 et 400 u s'aligneraient avec ce dernier. Ces alignements en DM négatif contribuent à nous faire considérer ces points comme des adduits entre indium et matériel organique.

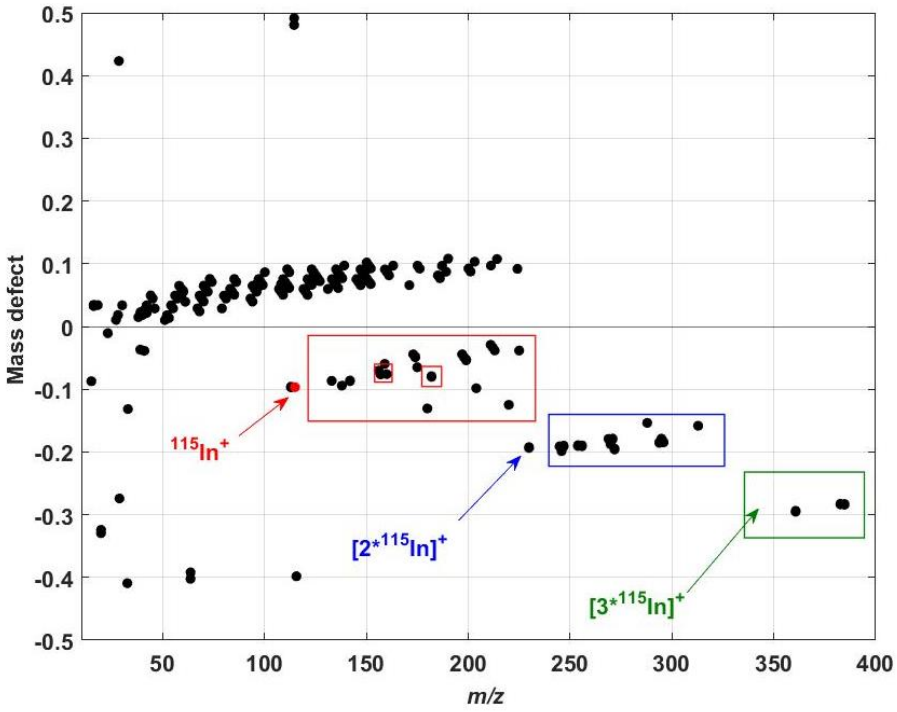


Figure 5-9 : Diagramme de défaut de masse relatif au spectre présenté en Figure 5-7. Le point rouge représente l'ion positif de l'isotope majeur de l'indium. Le cluster d'indium est également indiqué.

a) Contribution en DM positif : étude du motif polymérique

Au sein de la contribution positive, nous avons cherché à mettre en évidence la présence de la répétition de groupements moléculaires spécifiques, afin de comprendre comment se construit ce matériel polymérique. Prenons l'exemple du premier mis en évidence et illustré en Figure 5-10 : le groupement HCN. Sa masse est de 27,0109 u et son DM est donc de 0,0109. Si l'on observe des pics présentant un écart de 27,0109 u en abscisses et un écart de 0,0109 en ordonnées, sur le DMvM, ces pics diffèrent alors entre eux d'un groupement HCN (soit par un ajout, soit par une perte).

La répétition de ce groupement implique que les points vont s'aligner sur une droite d'une certaine pente (liée à la masse et au DM du groupement se répétant). Les carrés rouges sur la Figure 5-10 encadrent des points expérimentaux présentant des différences d'HCN entre eux et ces points s'alignent effectivement sur une droite.

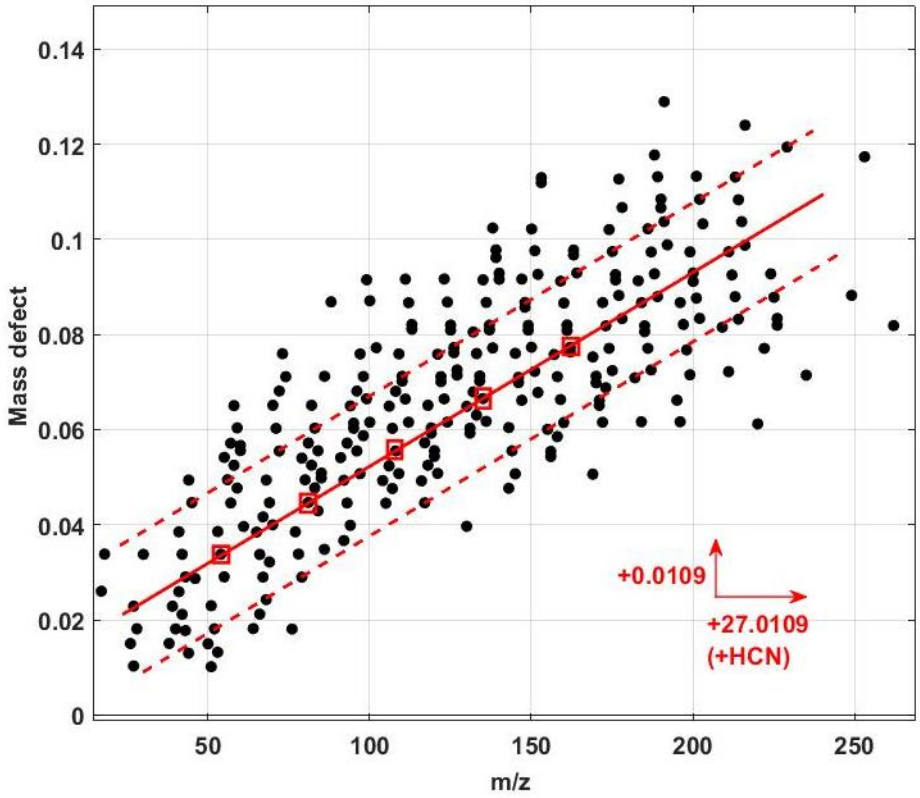


Figure 5-10 : Zoom sur la contribution positive du DMvM proposé en Figure 5-8. Les carrés rouges marquent des points expérimentaux, liés entre eux par des écarts de groupements HCN (dont la masse exacte et le défaut de masse sont indiqués sur la figure).

Ce travail prospectif à l'intérieur de cette zone du DMvM est un exemple mettant en évidence les écarts de groupement HCN entre certains pics. D'autres pics peuvent présenter des écarts similaires. Les droites qui les relient sont toutes parallèles entre elles du fait de leur pente identique. Ceci s'illustre sur la Figure 5-10 où les droites en pointillées sont d'autres exemples de droites sur lesquelles peuvent s'aligner des points présentant des écarts de groupements HCN.

D'autres groupements répétitifs ont également été mis en évidence (Figure 5-11) : C_2H_2, NH ou encore CH_2, la liste n'étant ici pas exhaustive. J'ai choisi ces groupements car ils ont été mis en évidence dans des études précédentes en analyse ESI-Orbitrap sur des tholins équivalents (Gautier et al., 2014; Pernot et al., 2010). Le but principal de cette recherche approfondie sur un DMvM est avant tout de vérifier la présence de composés azotés. Les groupements HCN et NH permettent ainsi d'affirmer que nous ne détectons pas uniquement des chaines carbonées. Ces quatre DMvM illustrent bien la spécificité des pentes relatives à un groupement moléculaire. De la même façon que pour HCN, nous pourrions tracer des droites parallèles à chacune des quatre droites illustrées sur la Figure 5-11.

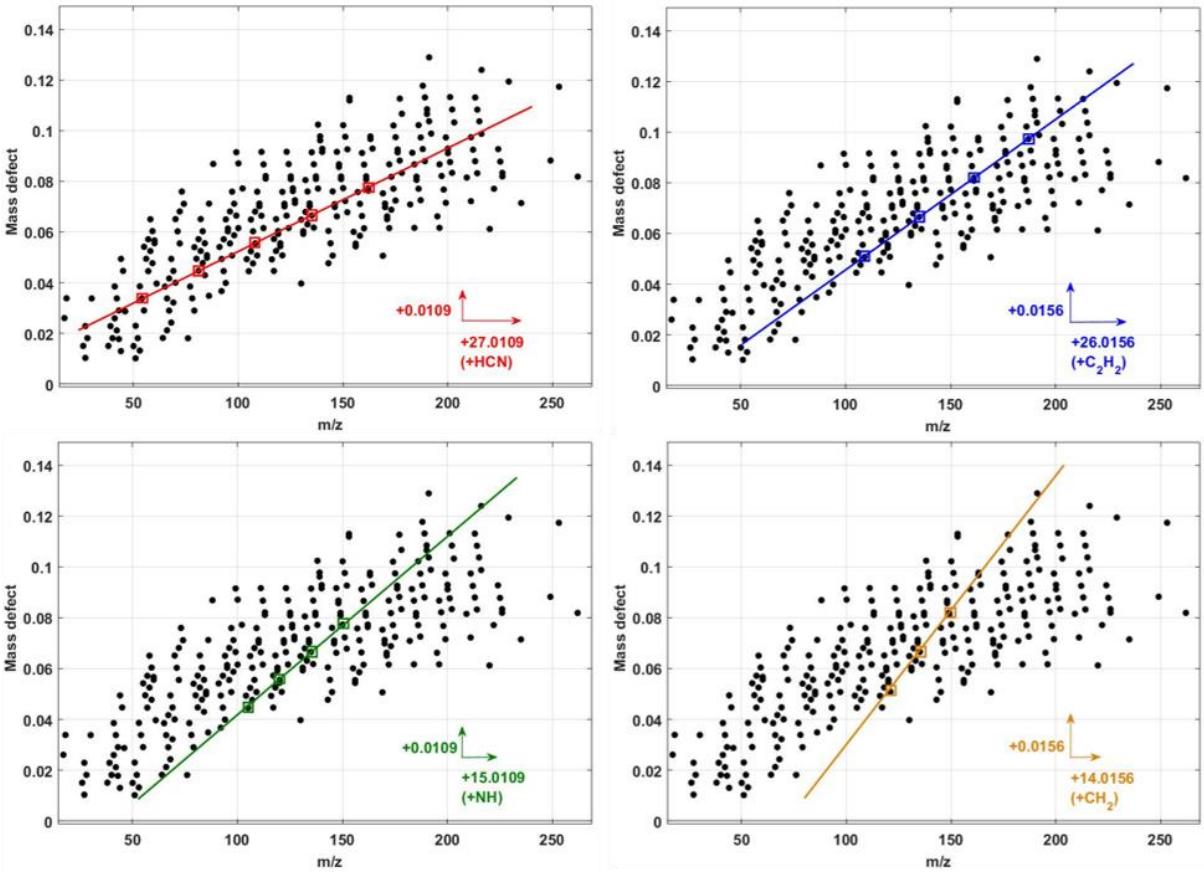


Figure 5-11 : Zoom sur la contribution positive du DMvM proposé en Figure 5-8. Chaque représentation marque par une couleur un groupement mis en évidence dans la structure polymérique, en indiquant sa masse et son défaut de masse.

b) La contribution en DM négatif : identification des adduits

Afin de vérifier précisément la nature des pics présentant un DM négatif nous nous sommes concentrés sur les points observés dans le même alignement que l'ion $^{115}In^+$, à un DM proche de -0,1. En soustrayant la masse de cet ion aux masses des adduits détectés, nous pouvons obtenir des masses hypothétiques des molécules organiques formant l'adduit. La charge positive étant apportée par l'ion de l'indium, la masse déduite est supposée identifier une molécule organique neutre et non protonée que nous pouvons appeler M. La schématisation de ce calcul peut s'écrire : $[In+M]^+ - In^+ = M$. Or, les molécules organiques que nous observons sur le spectre de masse sont sous forme d'ions positifs, avec un proton supplémentaire. Après avoir ajouté la masse d'un proton et déduit la masse d'un électron à notre masse calculée ($M + H - e^-$), nous pouvons rechercher le pic $[M+H]^+$ correspondant dans le spectre de masse. Les plus intenses ont ainsi été retrouvés dans le spectre et sont indiqués sur la Figure 5-12, sous leur forme neutre (telle qu'imbriquée dans l'adduit), en bleu.

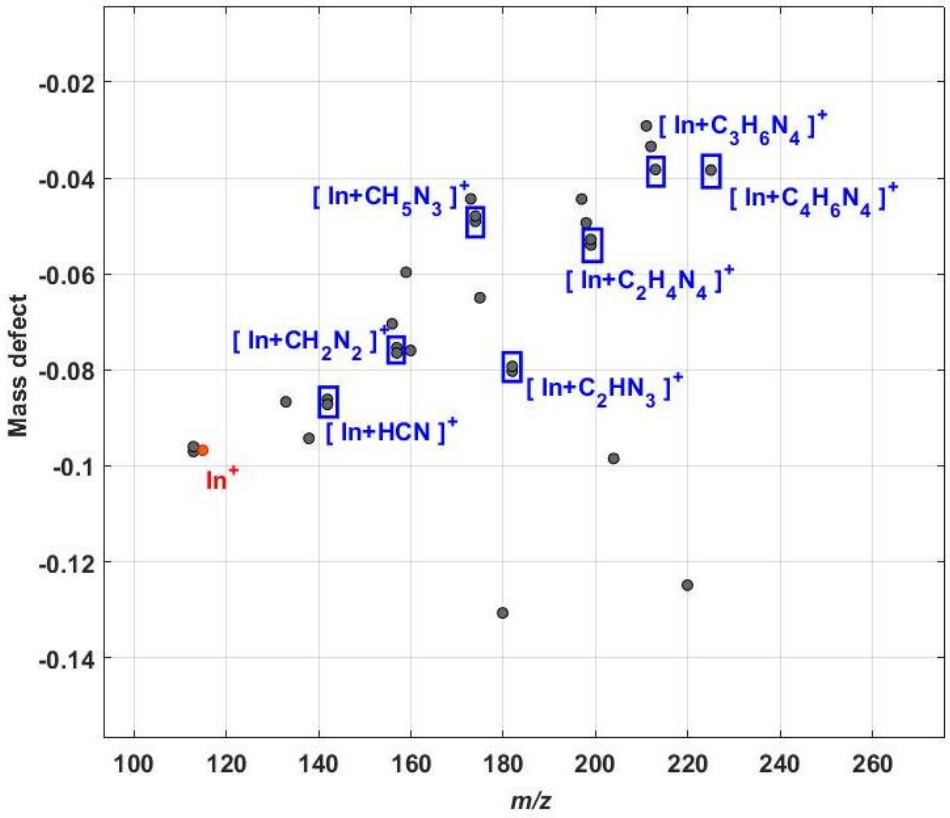


Figure 5-12 : Zoom sur la contribution négative du DMvM proposé en Figure 5-9. Le point rouge représente l'ion positif d'indium. Les carrés bleus représentent les points expérimentaux identifiés comme des adduits entre indium et matériel organique. Les composés organiques identifiés sont indiqués, en bleu également, sous leur forme neutre et non protonée, telle qu'incluse dans l'adduit.

Les molécules extraites des tholins et identifiées comme formant des adduits avec l'indium sont révélatrices de la richesse en azote du matériau. Nous retrouvons tout d'abord HCN, suspecté d'être impliqué dans les mécanismes de croissance du motif polymérique observé, mais aussi CH_2N_2 (*m/z* 43,0290), CH_5N_3 (*m/z* 60,0556) et $C_2H_4N_4$ (*m/z* 85,0507) tous trois présents sur le spectre de la Figure 5-6 et dont les pics intenses ressortent du motif polymérique. Leur forte intensité observée dans le spectre de masse peut expliquer leur tendance à former des adduits avec l'ion $^{115}In^+$, présentant également une forte signature dans le spectre. Les autres composés identifiés sont tous constitués de 3 à 4 atomes d'azote. La présence de cet élément est ainsi certifiée à ce stade.

Cette représentation analytique permet de conclure sur plusieurs points : tout d'abord nous détectons bien une structure polymérique liée à des composés organiques azotées. Ces derniers sont observés de manière directe, dans le motif polymérique, mais aussi de manière indirecte par les adduits formés avec l'indium, élément constituant la surface du porte-échantillon où sont déposés les tholins. La formation d'adduits, entre indium et molécules extraites des tholins est en effet confirmée par les attributions effectuées. Enfin, l'identification de certains groupements tels que HCN, NH, C_2H_2 et CH_2 ainsi que leur répétition dans le motif polymérique nous amène à les considérer comme impliquées dans les mécanismes de croissance de ces analogues d'aérosols. Des études

antérieures ont déjà été menées, à l'aide de techniques de spectrométrie de masse à haute résolution telle que l'ESI-Orbitrap commercial (Gautier et al., 2016, 2014; Pernot et al., 2010) afin d'élucider ces mécanismes de croissance. Il est donc intéressant dans notre cas de pousser plus loin l'étude de ces motifs polymériques basés sur la répétition de ces quatre groupements afin d'évaluer leur pertinence et comparer nos résultats à la littérature.

3- Représentation en diagramme de Kendrick

Le diagramme de Kendrick a déjà montré son intérêt dans le Chapitre 4 en nous permettant de vérifier que les structures polymériques détectées correspondaient bien au PEG. Dans le cadre de cette étude, des diagrammes de Kendrick ont été réalisés pour tester la pertinence des groupements répétitifs mis en évidence avec le DMvM.

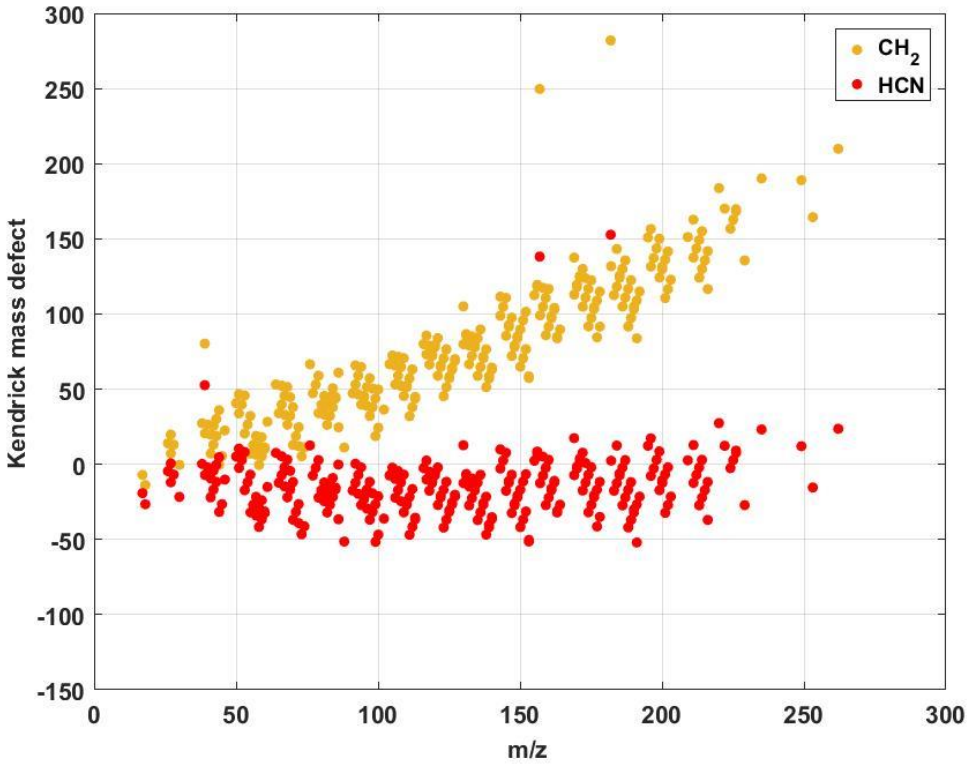


Figure 5-13 : Diagramme de Kendrick basé sur la normalisation par CH_2 (en jaune) et HCN (en rouge). Les quatre points présentant un KMD supérieur à 100 sont des adduits entre indium et matériel organique, ce qui explique qu'ils ne se retrouvent pas dans le motif principal observé.

Le premier diagramme de Kendrick, proposé en Figure 5-13, est basé sur la normalisation du spectre de masse par les groupements CH_2 (en jaune sur le diagramme) et HCN (en rouge). Concernant le CH_2, une pente croissante positivement s'observe distinctement. La première déduction faite de cette observation est que le seul motif polymérique poly-CH_2 ne permet pas de reproduire le matériau. A l'inverse, concernant le groupement HCN, l'essentiel des points montrent que le KMD calculé, tracé en fonction de la masse, s'aligne horizontalement et est proche d'un KMD égal à 0. Un tel comportement

des points indique que le groupement choisi pour la normalisation est bien représentatif du matériel polymérique étudié. Pernot et al., 2010 ont démontré qu'un co-polymère CH_2-HCN serait impliqué dans la croissance des tholins étudiés (produits à partir de 10% de concentration initiale de méthane). En effet, le diagramme de Kendrick proposé dans cette étude montre une normalisation du spectre par CH_2 résultant en une pente croissante positivement et une normalisation du spectre par HCN montrant une pente décroissante négativement. Une certaine symétrie est observée entre les deux normalisations. Une normalisation par CH_3CN (combinant ainsi CH_2 et HCN) montre une tendance globale du nuage de point horizontale et centrée sur un KMD de 0, représentatif du matériau polymérique alors étudié. Dans notre cas (pour rappel, tholins produits à 5% de concentration initiale de méthane), le KMD relatif à CH_3CN illustré par la Figure 5-15, montre une tendance horizontale et proche de 0 ne se dégageant pas sur toute la gamme de masse étudiée. A des masses supérieures à m/z 100, une pente croissante positivement est observée. Celle-ci est cependant moins importante que celle montrée par la normalisation par le groupement CH_2. Une différence majeure entre l'analyse présentée ici et l'étude publiée par Pernot et collaborateurs est la fraction étudiée de l'échantillon : fraction totale contre fraction soluble. En effet, une étude en ESI-Orbitrap telle que présentée dans Pernot et al., 2010 nécessite un échantillon liquide, soit donc sa fraction soluble. La méthode de dépôt utilisée dans le cas du LAb-CosmOrbitrap permet d'étudier l'échantillon brut, solide, soit sa fraction totale. Une étude comparative des différentes fractions (soluble, non-soluble et totale) référencée dans Maillard et al., 2018 a montré des différences dans les spectres de masse obtenus, notamment dans le construction du motif polymérique observé. Un autre différence notable entre ces deux études concerne la concentration de méthane initiale ayant produits les tholins (5% contre 10%). Cet enrichissement de la teneur en diazote initiale peut induire un rôle plus significatif du groupement HCN dans la construction du matériau polymérique. Une étude de tholins synthétisés à différentes concentrations de méthane permettrait d'aller plus loin dans la confirmation de nos résultats. Nous pouvons noter que quatre points sont excentrés et présentent un KMD supérieur à 100. Ces points sont les deux adduits d'indium et de tholins, que l'on peut observer en DM négatif, dans les deux DMvM de la section précédente et notamment encadrés en rouge dans le DMvM de la Figure 5-8.

Un deuxième diagramme de Kendrick présenté en Figure 5-14 montre la normalisation par les deux autres groupements mis en évidence dans la section précédente, soit C_2H_2 (en bleu) et NH (en vert).

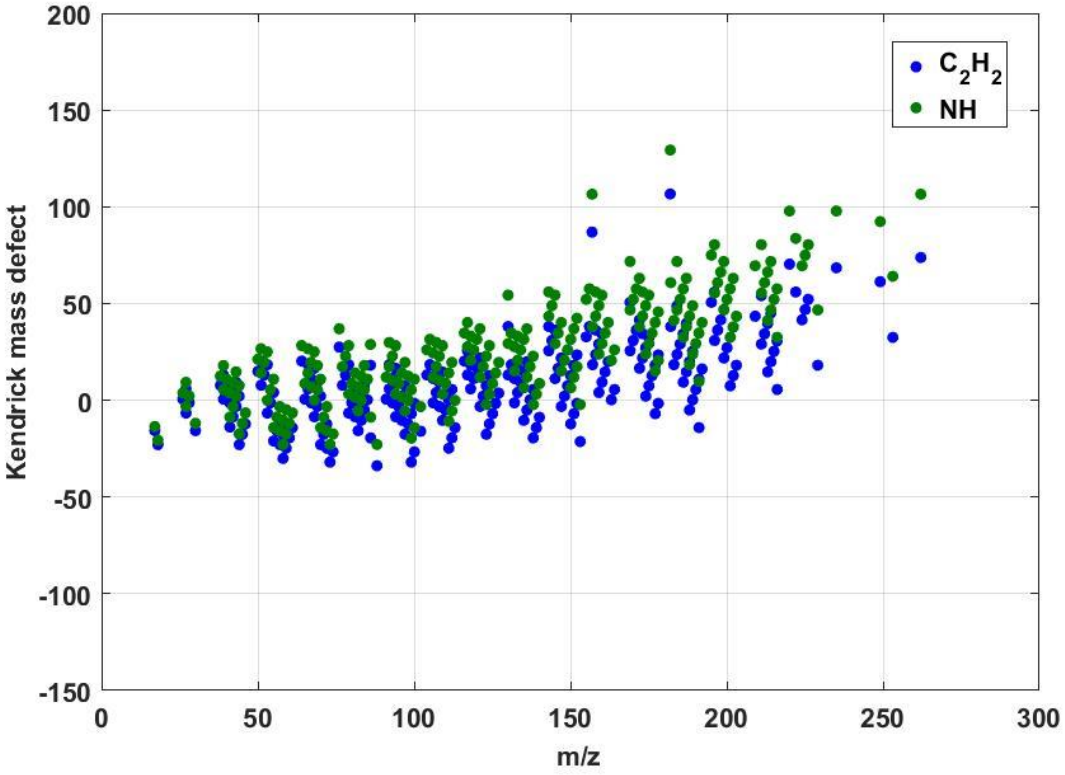


Figure 5-14 : Diagramme de Kendrick basé sur les groupements C_2H_2 (en bleu) et NH (en vert). Les quatre points liés aux adduits se retrouvent à nouveau en dehors du pattern principal

Pour ces deux composés, deux tendances différentes semblent se dessiner. Jusqu'à *m/z* 100, les points sont alignés horizontalement et centrés sur 0. Au-delà de 100 u, les points montrent des KMD plus élevés, donnant une pente positive sur le reste du nuage de points. Pris indépendamment, on peut ainsi en conclure que ces deux groupements ne sont pas totalement représentatifs du matériel polymérique observé et qu'ils proposent un mécanisme incomplet du point de vue de la croissance des tholins, du moins au-dessus de *m/z* 100. En revanche, nous constatons que la normalisation par CH_3CN, illustrée par le diagramme de Kendrick de la Figure 5-15, montre la même tendance du nuage de points que pour les normalisations par C_2H_2 et NH. Cette concordance entre ces trois normalisations nous incite à considérer C_2H_2 et NH comme impliqués conjointement dans la construction du matériau sous la forme CH_3CN en dessous de *m/z* 100. Au-delà de *m/z* 100, la rupture de pente suggère que CH_3CN ne représente pas, ou de manière incomplète, le motif polymérique observé.

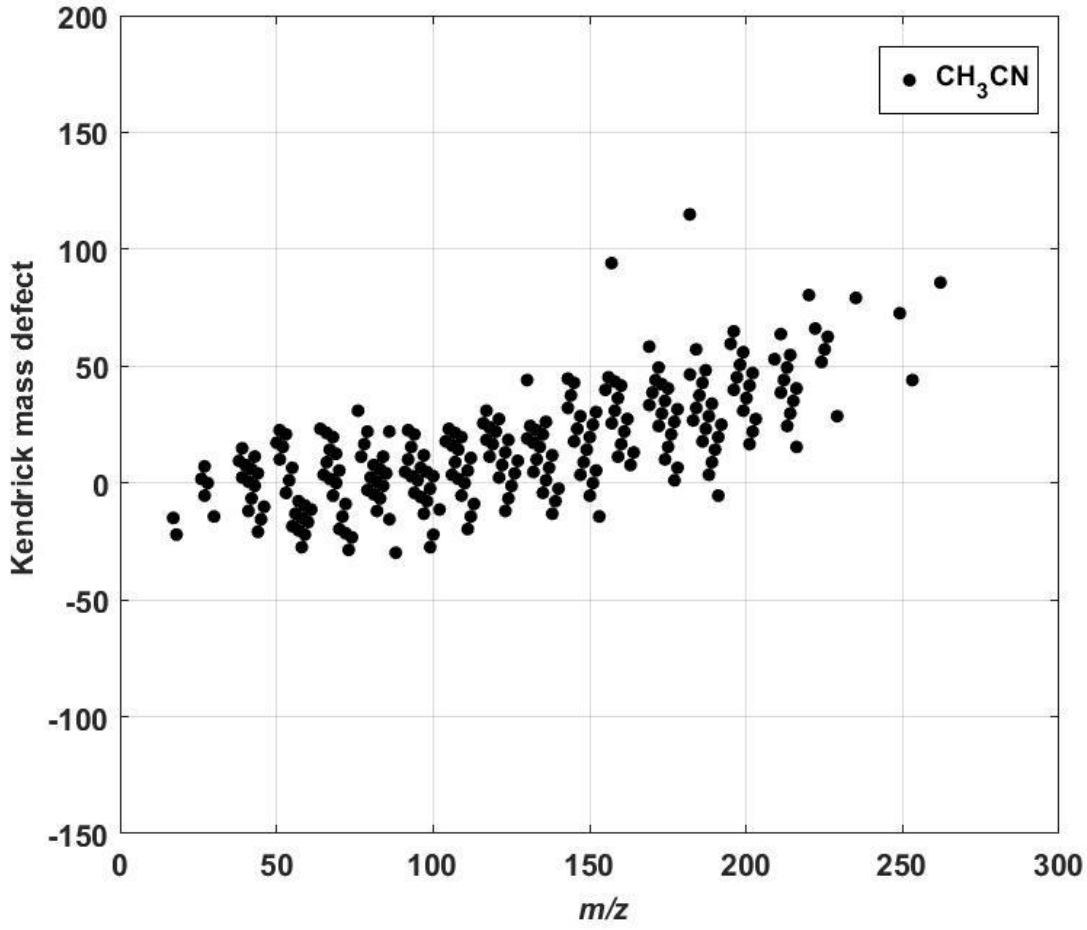


Figure 5-15 : Diagramme de Kendrick basé sur la normalisation par le groupement CH_3CN. La tendance globale de l'ensemble du nuage de points rappelle celles obtenues par les normalisations du spectre par les groupements C_2H_2 et NH présentés en Figure 5-14.

Les avantages de cette représentation en diagramme de Kendrick sont (i) qu'elle ne nécessite pas une identification préalable des composés détectés dans le spectre et (ii) qu'elle permet néanmoins d'en ressortir des informations concernant la formation de ces structures polymériques, typique des tholins. Des quatre groupements identifiés à l'aide du diagramme de défaut de masse dans la partie précédente, les groupements HCN et CH_2 apparaissent comme étant les deux les plus représentatifs du motif polymérique observé. En effet, la normalisation du spectre par leur KMD montre un alignement horizontal du nuage de points, sur l'ensemble de la gamme de masse considérée. La tendance n'est pas aussi claire après normalisation du spectre par les deux autres groupements C_2H_2 et NH. De plus, la normalisation du spectre par le KMD du groupement CH_3CN montre la même tendance que pour les normalisations du spectre par les KMD de ces deux derniers groupements. Ainsi, ils ne semblent pas jouer un rôle de manière indépendante mais plutôt en étant combinés ensemble. CH_3CN propose malgré tout un mécanisme incomplet. Si l'on considère la rupture de pente à partir de *m/z* 100 comme significative, il se pourrait que le matériau polymérique observé subisse un changement majeur à cette masse comme par exemple une évolution de son polymère le plus représentatif. Il reste néanmoins difficile de confirmer cette hypothèse, la plupart des études

par des techniques de spectrométrie de masse à haute résolution commençant à une masse proche de 100 u. Cette étude non exhaustive a ici pour but principal de démontrer la présence de composés azotés constituant le motif polymérique, ce qui est le cas notamment avec le rôle mis en évidence ici du groupement HCN. Les performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap autorisent une identification d'un grand nombre de formules brutes. Ainsi, suite à ces identifications et à la confirmation de la présence de composés azotés, une représentation des données à l'aide d'un diagramme de Van Krevelen a été testée.

4- Représentation en diagramme de Van Krevelen

Les diagrammes de Van Krevelen sont basés sur la connaissance des formules brutes des composés à étudier pour séparer graphiquement les classes de composés contenant un hétéroatome (N, O ou S) dans un échantillon. Ils consistent généralement à projeter selon 2 ou 3 axes le rapport molaire H/C en fonction du rapport molaire O/C car ces représentations ont initialement été introduites pour étudier la chimie des charbons et du pétrole. Le rapport molaire H/C peut également être tracé en fonction des rapports N/C ou S/C. Cherchant une signature azotée, c'est le diagramme de Van Krevelen H/C en fonction de N/C qui a été utilisé. Horizontalement, les classes de l'hétéroatome d'azote sont séparées : plus le rapport N/C est élevé, plus il y a d'azote dans le composé. Verticalement, c'est la teneur en hydrogène du composé que l'on différencie : plus le rapport H/C augmente, plus le nombre de doubles liaisons et/ou de cycles diminue.

Généralement, le point faible de cette représentation est l'absence d'informations sur la masse des composés. Pour conserver cette information, un code couleur a été appliqué sur chacun des points du diagramme. Ainsi, sur le diagramme de la Figure 5-16, plus un point est jaune, plus il représente une masse haute (aux alentours de *m/z* 200, dans le cas du motif polymérique observé), plus le point est noir, plus il représente une masse basse (dont la dispersion au sein du diagramme est clairement plus forte que pour les hautes masses). L'atout de cette représentation est notamment de pouvoir estimer la teneur en azote dans la structure polymérique observée ainsi que son degré d'insaturation (sans information sur la structure moléculaire). L'ajout du code couleur concernant la masse, il est possible de savoir si la teneur en azote des molécules constitutives du tholins change avec la masse des différents composés.

Les travaux présentés dans Gautier et al., 2014 comparent, à l'aide de cette représentation, des tholins produits avec des concentrations initiales de méthane différentes (1, 2, 5 et 10%). Le diagramme de Krevelen des tholins produits à 5% de méthane de cette étude est présenté en Figure 5-17, avec le même code couleur. L'association masse/couleur est cependant différente car les gammes de masse étudiées avec le LAb-CosmOrbitrap et l'ESI-Orbitrap de l'étude de Gautier et collaborateurs sont différentes.

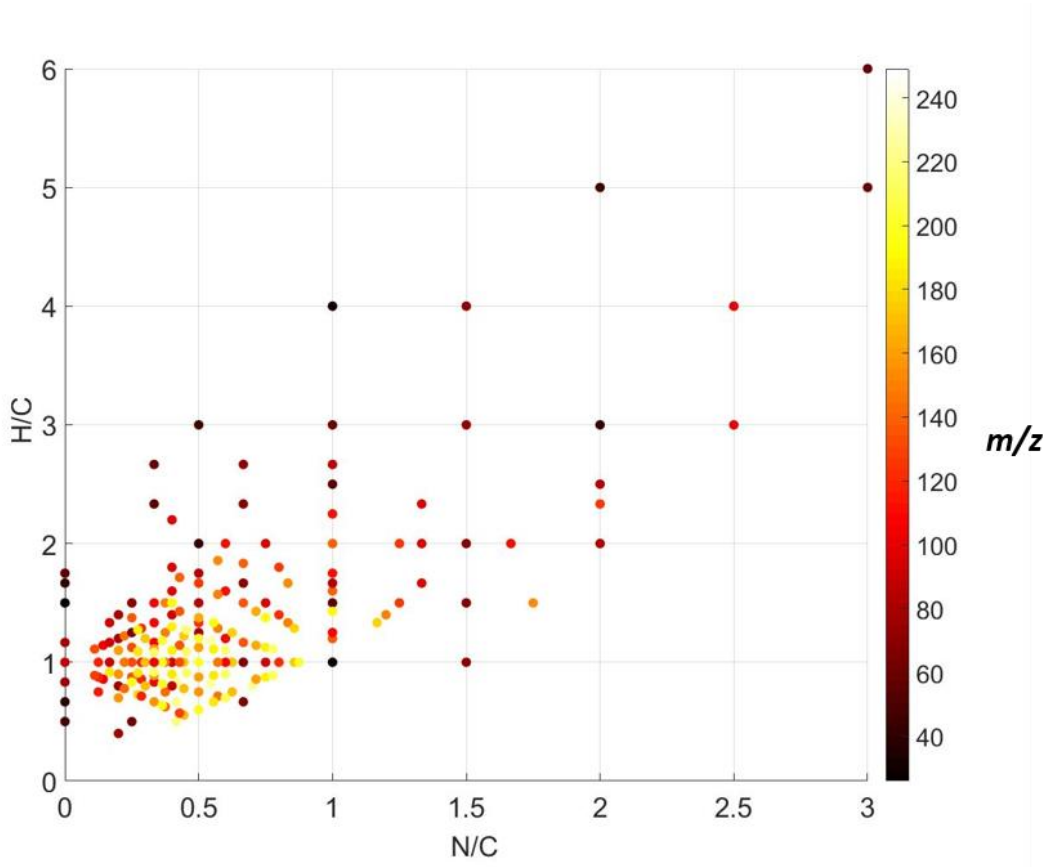


Figure 5-16 : Diagramme de Van Krevelen du spectre de masse obtenu par LAb-CosmOrbitrap, présenté en Figure 7.Pour rappel, les tholins étudiés ont été produits par le dispositif PAMPRE, avec une concentration initiale de méthane de 5%. Le code couleur associé aux points est lié au rapport m/z des ions détectés : plus un point est noir, plus sa masse est faible (m/z < 100) ; plus un point est jaune, plus sa masse est élevée (m/z > 180) ; les points rouge/orangé présentent une masse moyenne au regard de la gamme de masse étudiée (100 < m/z < 180).

Les résultats obtenus concordent avec notre étude. Les composés les plus riches en azote sont observés pour les masses les plus basses. Cette observation est également en accord avec les résultats de la section précédente où l'identification des adduits (présentant un DM négatif sur les diagrammes DMVM) a montré la présence de composés très azotés à des masses inférieures à *m/z* 100. Plus la masse augmente, plus le rapport N/C diminue et plus le polymère converge vers un rapport N/C=0,5 et H/C=1 où un axe de symétrie est clairement observé. A nouveau, une différence semble s'observer entre basses et hautes masses pouvant rejoindre l'idée d'une rupture dans le mécanisme polymérique à une masse proche de 100 u.

Les conclusions tirées du diagramme de Van Krevelen indiquent que cette croissance polymérique n'est probablement pas prédominée par le groupement HCN sur tout le long de la gamme de masse exploitable, du fait de l'appauvrissement en azote pour les composés à hautes masses.

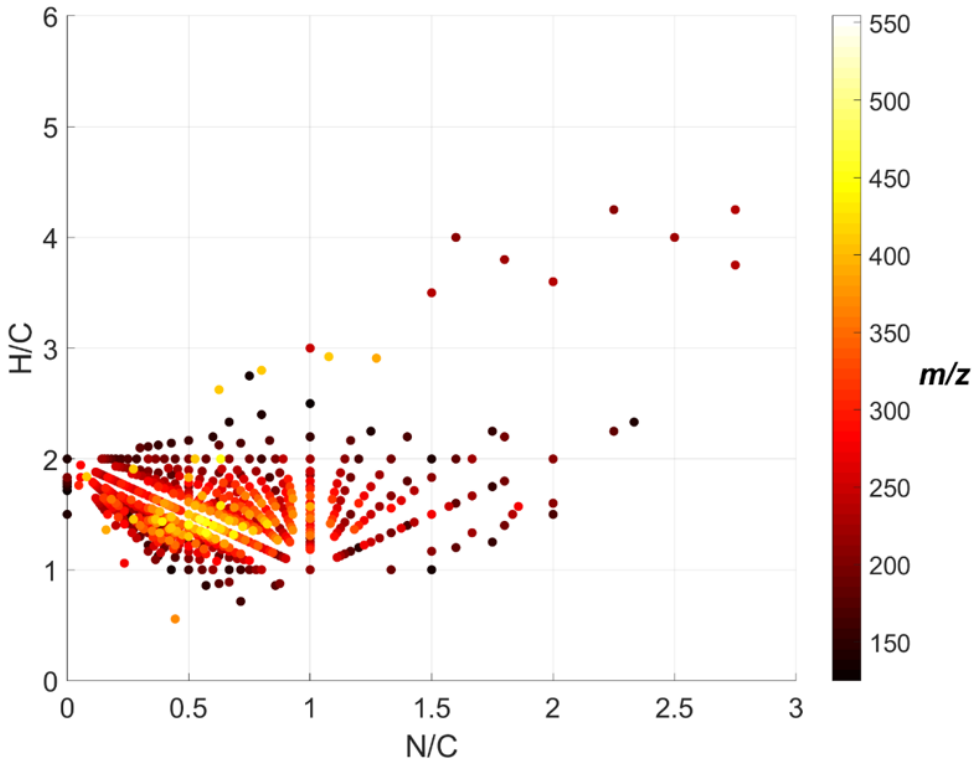


Figure 5-17 : Diagramme de Van Krevelen tiré de Gautier et al., 2014. Celui-ci est relatif à l'étude de tholins produits par PAMPRE avec une concentration initiale de 5% de méthane. Le code couleur permet de conserver l'information sur la masse des composés et d'estimer selon leur masse leur teneur en azote. Dans l'étude telle que présentée par les auteurs, ce diagramme était comparé à d'autres diagrammes de Van Krevelen concernant des tholins produits à différentes concentrations initiales de méthane. Ici, nous l'utilisons afin de vérifier la pertinence des résultats obtenus à partir de l'analyse des mêmes composés, c'est-à-dire des tholins à 5% de méthane.

Les axes de symétries observés sur ces deux diagrammes de Van Krevelen sont légèrement différents. Il est à noter que dans l'étude menée par Gautier et collaborateurs s'est effectuée par une source d'ionisation ESI. Le diagramme de Van Krevelen associé représente ainsi la fraction soluble des tholins. Dans le cas du LAb-CosmOrbitrap, c'est la fraction solide donc la fraction totale des tholins qui est analysée. Nos résultats pointent vers un matériau un peu moins hydrogéné (avec un rapport H/C plus faible). Cette observation est en accord avec une étude comparative entre fraction soluble et fraction totale entreprise sur des échantillons identiques (tholins issus de PAMPRE à 5% de concentration initiale de méthane) (Maillard et al., 2018). Cette étude sera décrite plus en détails dans la section suivante.

A partir du spectre de masse obtenu avec le LAb-CosmOrbitrap, nous avons pu mettre en évidence des structures polymériques intéressantes susceptibles d'être liées à l'ionisation des tholins à 266 nm, entre 20 et 200 u. L'utilisation de représentations analytiques telles que les diagrammes de défaut de masse, de Kendrick et de Van Krevelen ont permis d'établir certaines conclusions comme (i) la présence de composés azotés (notamment HCN et NH), (ii) l'identification de molécules potentiellement impliquées dans la construction du matériau polymérique (tels que HCN et CH_3CN sur une certaine gamme de masse) ou encore (iii) le fait que les ions les plus légers extraits sont très

riches en azote, mais que la teneur en azote diminue au fur et à mesure de la croissance polymérique du matériau. Ce dernier point amène l'hypothèse d'un changement ou d'une évolution du matériel polymérique à partir d'une centaine d'unités de masse. Ces conclusions sont en accord avec de précédentes études réalisées à l'aide d'autres techniques de spectrométrie de masse à haute résolution comme l'ESI-Orbitrap. Ces premiers résultats montrent la capacité du LAb-CosmOrbitrap à aboutir aux mêmes conclusions, basées sur l'étude d'un spectre de masse obtenu par un seul et unique tir laser de 4 ns. La plupart des techniques de spectrométrie de masse à haute résolution, notamment l'ESI-Orbitrap, nécessite une grande accumulation d'ions avant l'injection dans la cellule analytique ou la somme de plusieurs cycles d'analyse.

3 Comparaison avec les résultats d'une autre méthode : la LDI-FTICR

L'essentiel des études avec lesquelles nous avons pu comparer nos résultats, notamment ceux obtenus à l'aide des diagrammes de Kendrick et de Van Krevelen, ont été effectuées à l'aide d'un Orbitrap commercial couplé à une source ESI (Gautier et al., 2016, 2014; Pernot et al., 2010). Comme expliqué dans la partie précédente, cette méthode n'a permis que l'analyse de la fraction soluble des tholins. Or les analyses présentées dans ce chapitre portent exclusivement sur un échantillon brut de tholins, c'est-à-dire un dépôt solide n'ayant subi aucune extraction au préalable. Afin de confronter les résultats de l'analyse de la fraction totale des tholins par le LAb-CosmOrbitrap à ceux obtenus avec une technique HRMS de pointe de laboratoire (la FTICR), une récente collaboration avec Julien Maillard, doctorant en première année au laboratoire COBRA (Chimie Organique et Bioorganique – Réactivité et Analyse) de Rouen a été entreprise. Ce dernier a en effet mené une étude sur les mêmes échantillons (tholins produits par l'expérience PAMPRE avec une concentration initiale de méthane de 5%) se présentant sous la même forme : dépôt de tholins solides n'ayant subis aucune extraction préalable. La démarche de comparaison entre les résultats obtenus avec le LAb-CosmOrbitrap et ceux obtenus par LDI-FTICR a semblé très intéressante pour confronter l'analyse du mélange complexe que constituent les tholins. Les deux configurations instrumentales diffèrent sur le régime du laser (régime de transition entre ablation et désorption dans notre cas contre la désorption, processus d'ionisation plus doux n'altérant pas les propriétés physiques du matériau) ainsi que sur la longueur d'onde utilisée (266 contre 355 nm). Le Tableau 5-1 compare les deux configurations instrumentales sur différents critères, mettant en lumière les points communs et les différences majeures.

Configuration instrumentale	LAb-CosmOrbitrap	LDI-FTICR
Régime laser	Régime transitoire ablation/désorption	Désorption
Longueur d'onde utilisée	266 nm	355 nm
Fluence	2,6 J/cm^2	0,0120 J/cm^2
Type d'analyseur en masse	Cellule Orbitrap^{TM}	Cellule Paracell^{TM}
Nombre de tirs laser	1	150 x 500
Durée transient	832 ms	2,2 s
Apodisation	Non	Oui
Accumulation d'ions	Non	Oui
Echantillon étudié	Poudre solide de tholins (PAMPRE, 5% CH_4)	
Type de dépôt	Dépôt de la poudre solide sur un support métallique	

Tableau 5-1 : Tableau comparatif entre les deux configurations instrumentale LAb-CosmOrbitrap et LDI-FTICR mettant en lumière les principales différences relatives à l'ionisation, l'analyse en masse et le traitement des données effectué. Les deux dernières lignes du tableau (échantillon étudié et type de dépôt) sont les deux seuls paramètres identiques aux deux configurations.

En comparant nos résultats et notamment nos attributions moléculaires, nous espérons confirmer l'efficacité et l'intérêt de la technique LAb-CosmOrbitrap pour l'analyse des tholins. Nous voulons de plus vérifier la fiabilité des structures polymériques observées et décrites dans les premières parties de ce chapitre. En effet, dans un système d'ionisation par ablation laser, des composés peuvent réagir et se former au sein du panache d'ablation. Dans ce cas-là, les structures détectées ne seraient donc représentatives de l'ionisation de l'échantillon étudié.

La configuration instrumentale de l'étude menée par Maillard et collaborateurs par cette technique LDI-FTICR est décrite dans Maillard et al., 2018. Brièvement, le dépôt d'échantillon solide s'effectue sur une cible d'acier inoxydable et celui-ci est ionisé à 355 nm. Une accumulation des ions s'effectue grâce à 150 tirs laser effectués à une fréquence de 1000 Hz, ce qui représente un scan. L'opération se répète de la même façon, de sorte à pouvoir sommer 500 scans. Cette configuration est paramétrée pour la détection d'ions positifs.

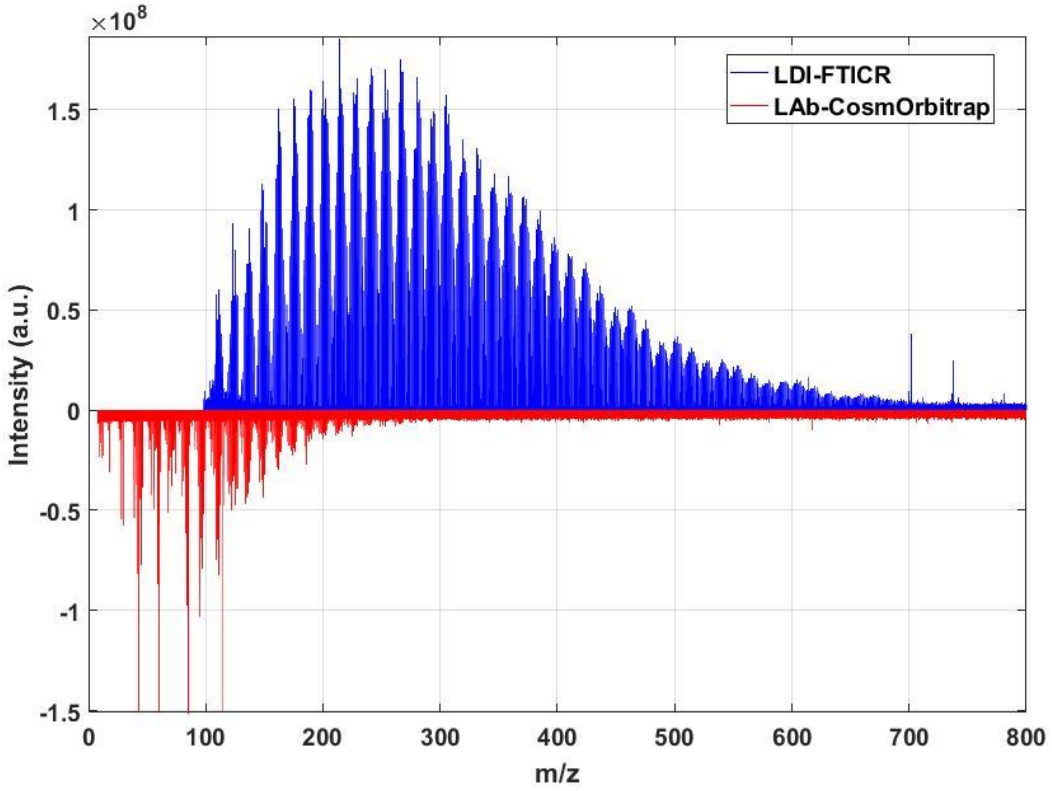


Figure 5-18 : Comparaison de deux spectres de masse de tholins solides à 5% de CH_4. Le spectre du haut (en bleu) est un spectre obtenu en LDI-FTICR au laboratoire COBRA de Rouen (crédit : Julien Maillard). Le spectre du bas en rouge est un spectre LAb-CosmOrbitrap.

Un des spectres de masse qu'ils ont obtenu est présenté en Figure 5-18 (spectre du haut, en bleu). La gamme de masse du spectre commence à *m/z* 98, la limite inférieure définie dans la configuration instrumentale utilisée pour leur étude. En effet, à cette intensité laser aucune espèce n'était visible en-dessous de cette masse. L'intensité des motifs polymériques observés, représentatifs des tholins, est maximale entre 150 et 300 u, puis décroit jusqu'à environ *m/z* 700.

Sur cette même figure, en échelle inverse et en rouge, est représenté un spectre de masse LAb-CosmOrbitrap. Notre dispositif permet de visualiser des masses inférieures à 100 u, à partir d'une gamme de masse commençant à 8 u (pour tous les spectres présentés au long de ce manuscrit). Il est à noter qu'une gamme commençant à si basse masse n'est pas courante, même pour la technique Orbitrap commerciale où les spectres débutent généralement à *m/z* 50. En comparaison au spectre obtenu par LDI-FTICR, le motif polymérique détecté par LAb-CosmOrbitrap se situe principalement dans la gamme de masse [30-250] u et est constitué de pics moins intenses. Pour rappel, ce spectre LAb-CosmOrbitrap est obtenu en un seul et unique tir laser, de 4 ns, et le signal est enregistré sur une durée maximale de 838 ms, sur laquelle est appliquée la FFT. Ces différences de temps d'acquisition et de nombre de tirs laser entre les deux techniques comparées expliquent les différences de dynamique observée. On note aussi que certains pics se détachent du motif principal dont celui de l'indium. La zone commune aux deux spectres permettant la comparaison la plus directe se situe entre *m/z* 100 et *m/z* 200. Un zoom sur cette gamme de masse est présenté en Figure 5-19. La même

convention de couleur est appliquée : en bleu en haut le spectre LDI-FTICR et en rouge en bas le spectre LAb-CosmOrbitrap (en échelle inverse).

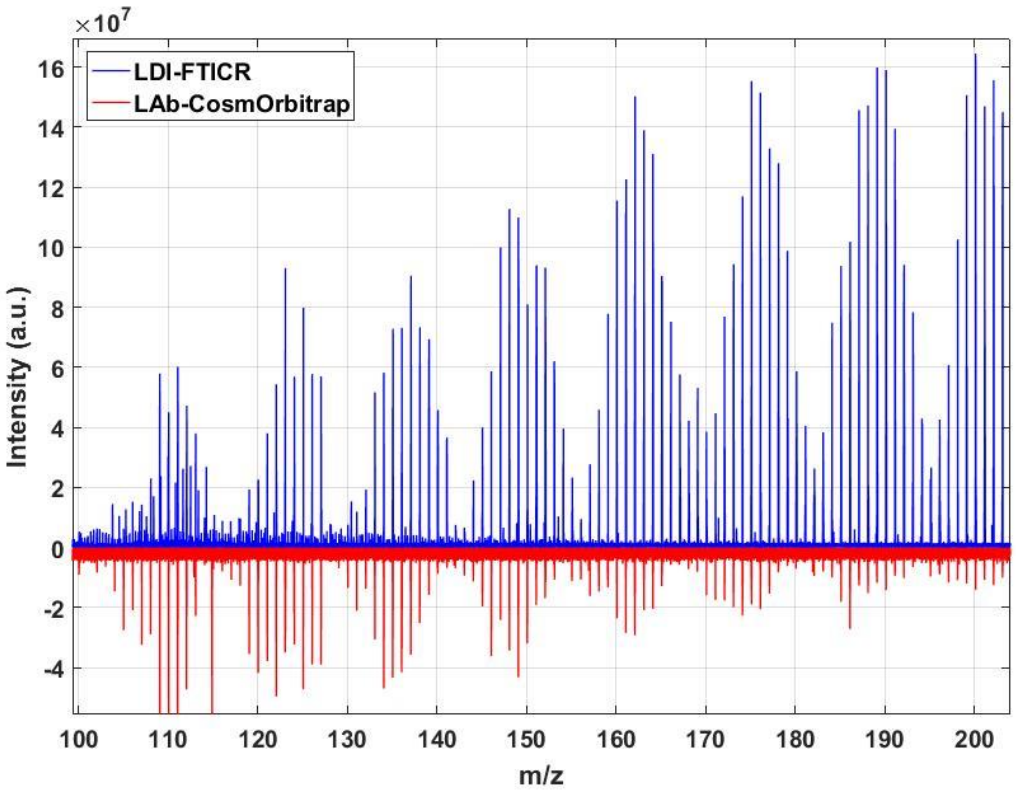


Figure 5-19 : Comparaison identique à celle présentée en Figure 17. Zoom sur la gamme de masse [100-200] u, présentant le plus de similitudes entre les deux spectres.

La première observation porte sur la corrélation des motifs du matériau polymérique, entre les deux spectres. L'homogénéité observée nous indique que les deux structures polymériques détectés semblent être construites de façon similaire et impliquer ainsi les mêmes ions. Malgré un régime d'ionisation différent, les espèces détectées dans la gamme de masse [100-200] u s'étalent sur des positions de pics similaires.

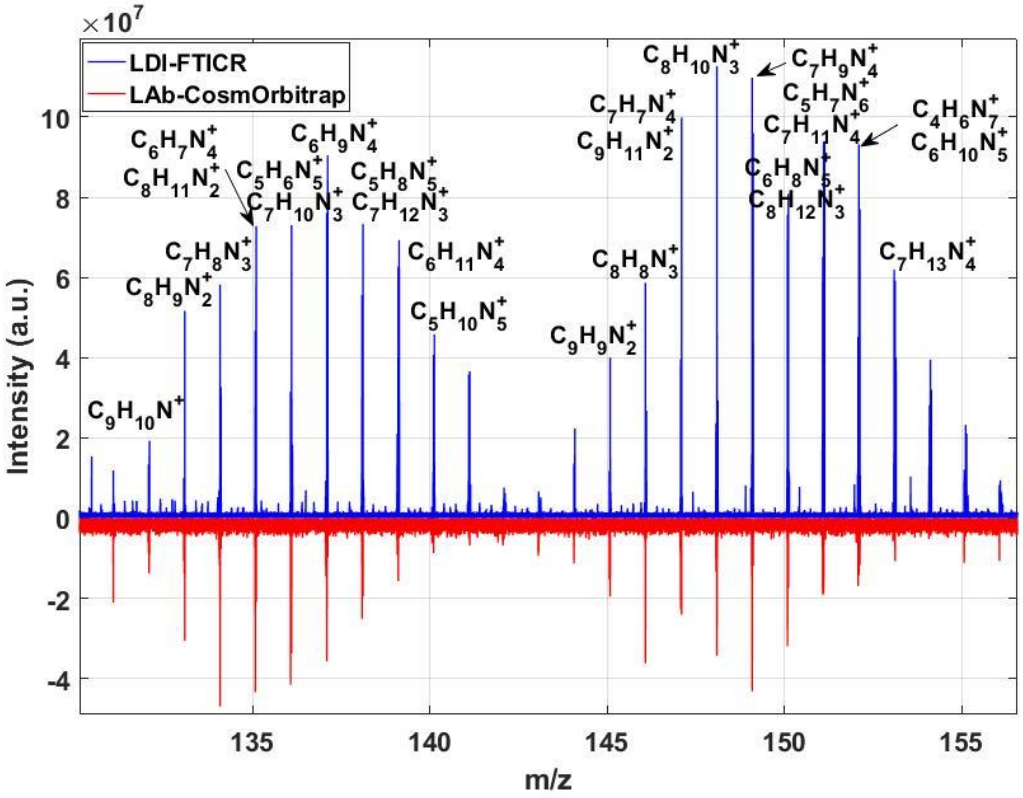


Figure 5-20 : Zoom sur la gamme de masse [130-155] u provenant de la même comparaison de spectres de masse présentée en Figure 16. L'attribution des molécules est également indiquée. Cette attribution est identique pour les deux spectres.

Un zoom plus prononcé sur la gamme de masse [130-155] u est proposé en Figure 5-20. Les positions des pics présents au sein des deux massifs successifs sont identiques, malgré une légère différence pour le sommet des massifs concernant l'intensité. Au-dessus de chaque pic, la formule brute attribuée au pic est indiquée. Cette formule brute vaut pour le pic détecté en LDI-FTICR mais également pour celui détecté en LAb-CosmOrbitrap. Les attributions de chaque pic, permises par les hautes résolutions et précisions en masse de ces deux configurations instrumentales, correspondent entre elles. Pour certains pics, présentant des doubles pics à une même masse nominale, deux formules brutes sont attribuées (une pour chaque pic du double pic). La comparaison est présentée en Figure 5-21. A nouveau, la forte précision en masse et la haute résolution de la LDI-FTICR et du LAb-CosmOrbitrap montrent la possibilité de détecter, de distinguer et d'identifier les formules brutes de deux pics à une même masse nominale présentant un faible écart en masse. La position des pics est, une fois encore, parfaitement comparable, tout comme les deux attributions effectuées. La différence observée concerne les intensités des pics. Il est à noter que pour le moment aucune étude quantitative n'a été effectuée, avec aucune de ces deux configurations instrumentales, sur ces mélanges complexes.

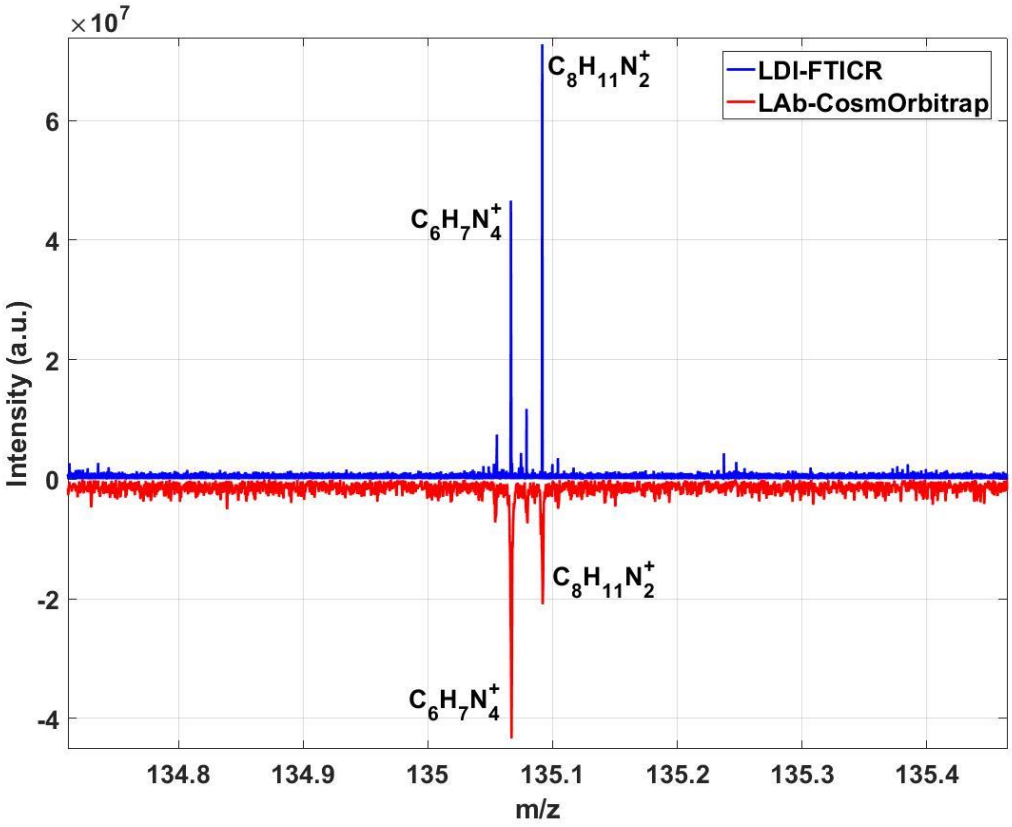


Figure 5-21 : Même comparaison de spectres de masse que celle proposée en Figure 16. Zoom sur m/z 135, présentant un double pic. L'attribution de ces deux molécules est possible et identique pour les deux techniques comparées.

Cette étude comparative entre deux analyseurs en masse à très haute résolution que sont la FTICR et le CosmOrbitrap, tous deux couplés à une ionisation laser (respectivement par désorption et par un régime transitoire ablation/désorption) a permis d'affirmer que les structures détectées avec le LAb-CosmOrbitrap ne sont pas des produits de l'ablation laser mais qu'elles sont bien liées à l'ionisation des tholins, suite à un seul et unique tir laser, sans besoin de sommer les signaux enregistrés. Les conclusions tirées des représentations analytiques précédentes (DMvM, diagramme de Kendrick, diagramme de Van Krevelen) se trouvent également confirmées par cette comparaison positive. Le LAb-CosmOrbitrap démontre sa capacité à étudier des mélanges organiques complexes.

4 L'apport du LAb-CosmOrbitrap dans l'étude des tholins

Comme présenté dans le Chapitre 1, la gamme de masse étudiée par un spectromètre de masse est un critère analytique important. Pour de nombreuses techniques de spectrométrie de masse à haute résolution utilisées en laboratoire, elle commence à une cinquantaine, parfois même une centaine, d'unités de masse. Le point fort de la configuration instrumentale basée sur le CosmOrbitrap réside dans le fait d'avoir accès à une gamme de masse très large. Selon les réglages relatifs à l'acquisition de données (fréquence d'échantillonnage notamment) les spectres enregistrés commencent à quelques unités de masse. Un ajustement permet de commencer l'étude à *m/z* 1. Dans les résultats présentés

dans ce chapitre (et d'une manière plus générale dans l'ensemble de ce manuscrit), les spectres de masse débutent à *m/z* 8. L'analyse se poursuit ensuite jusqu'à des masses très élevées, de l'ordre du millier d'unités de masse. Cet accès à une large gamme de masse rend possible l'étude des mécanismes pouvant se produire à haute masse mais également en dessous de 100 u, sans affecter les performances analytiques attendues de l'analyseur.

La Figure 5-22 illustre en particulier l'évolution de la résolution en masse en fonction de la masse, à l'image de la Figure 4-2, du chapitre précédent. Cette fois-ci, nous nous focalisons uniquement sur les signatures principales, détectées entre 20 et 200 u. Toutes ne sont pas représentées, mais uniquement les plus intenses ressortant au mieux du motif polymérique.

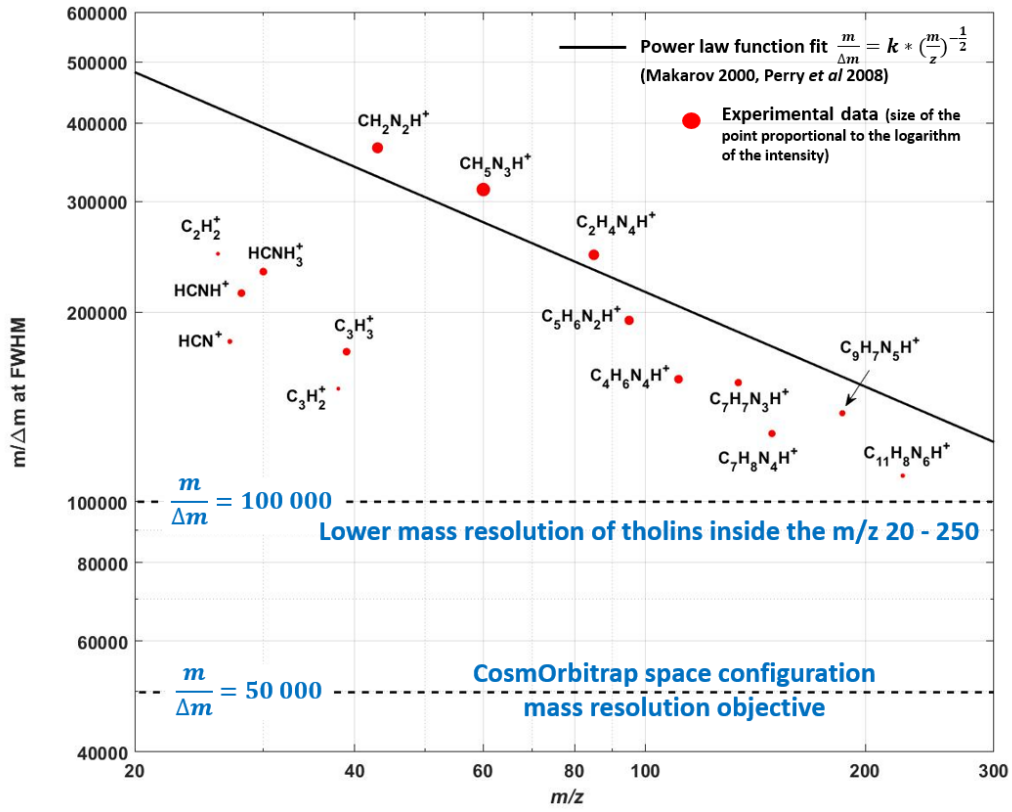


Figure 5-22 : Résolution en masse en fonction de la masse, sur la gamme [20-300] u. La taille des points expérimentaux, en rouge, est proportionnelle au logarithme de l'intensité du pic sur lequel a été calculée la résolution en masse. La droite noire représente la loi de puissance de la cellule Orbitrap définissant que la résolution en masse décroit en racine carrée du rapport m/z.

La loi de puissance de l'Orbitrap est à nouveau représentée, par une droite noire. La taille des points expérimentaux, en rouge, est proportionnelle au logarithme de l'intensité du pic sur lequel est calculée la résolution en masse à mi-hauteur. Les points s'alignent et suivent cette loi de puissance sur toute la gamme de masse étudiée, en fonction de leur intensité. Deux valeurs spécifiques ont été mises en avant : tout d'abord la résolution en masse 50 000. Cette valeur est en effet l'objectif annoncé par le consortium CosmOrbitrap en terme de résolution (Briois et al., 2016) et celle qui est assurée pour une version spatiale de l'analyseur. Nous constatons que tous les points présentés sont au-dessus de cette limite. L'autre valeur est la résolution en masse 100 000. Cette valeur a été choisie car elle représente

le double de l'objectif initial du CosmOrbitrap et que tous les points sont à nouveau situés au-dessus de ce seuil. Cette représentation montre ainsi que la résolution en masse qui avait initialement été proposée en tant qu'objectif d'une version TRL 9 peut être atteinte et largement dépassée, et ce, sur l'étude de molécules organiques complexes tels que les analogues d'aérosols de Titan. Il faut tout de même repréciser que la version CosmOrbitrap utilisée pour cette étude se situe à TRL 3 et utilise un système d'ionisation exclusivement laboratoire et non inclus dans le développement TRL. Néanmoins, cette étude apporte la preuve qu'un instrument basé sur le LAb-CosmOrbitrap pourrait atteindre ces résolutions en masse sur des molécules organiques, en conditions de pression optimale.

Nous remarquons également l'importance de l'intensité des pics observés. En effet, un pic avec une plus faible intensité présentera une résolution plus faible que celle attendue et la variabilité d'intensité pour un pic donné provenant de l'ionisation laser est assez élevée. C'est pourquoi il est préférable de calculer des résolutions en masse relatives à un pic sur plusieurs spectres (comme illustré dans le Chapitre 4, par les études de répétabilité), le pic en question pouvant présenter des intensités différentes d'un tir à l'autre.

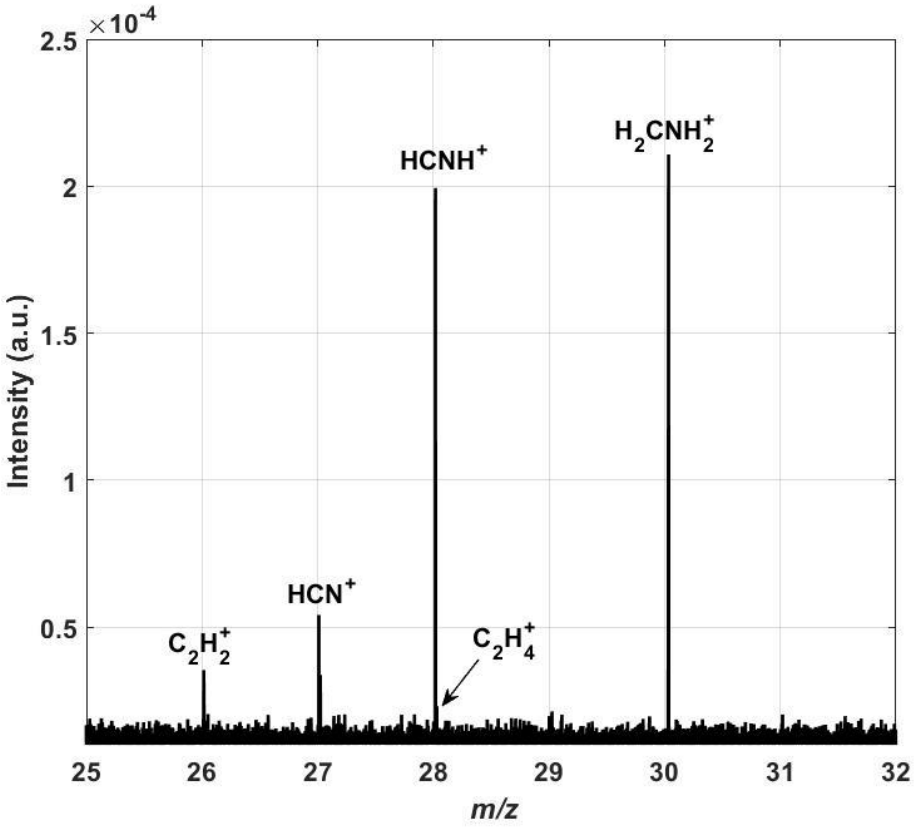


Figure 5-23 : Spectre de masse LAb-CosmOrbitrap centré sur la gamme de masse [25-32] u avec attribution des molécules. L'accès à cette gamme de masse est possible à haute résolution avec le LAb-CosmOrbitrap, ce qui n'est pas le cas pour d'autres techniques de spectrométrie de masse.

La Figure 5-23 est un spectre de masse illustrant les pics détectés entre 25 et 32 u ainsi que l'attribution moléculaire correspondante (également présents sur la représentation précédente). Certains composés, comme par exemple C_2H_2, C_2H_4, H_2CNH et HCN, impliqués dans les mécanismes de

croissance des tholins, sont observables en ions positifs. Nous remarquons la tendance des composés azotés tels HCN et H_2CNH à apparaitre sous forme d'ions protonés ($HCNH^+$ et $H_2CNH_2^+$) démontrant d'une plus haute affinité protonique des nitriles et des imines par rapport aux hydrocarbures. Ces derniers apparaissent en effet sous une forme ionisée simple, non protonée : $C_2H_2^+$ et $C_2H_4^+$. Si l'on considère la forme neutre des quatre composés détectés ici (C_2H_2, C_2H_4, HCN et H_2CNH), nous constatons qu'il s'agit de molécules insaturées pouvant toutes représenter des monomères de choix pour une croissance polymérique. De plus, C_2H_4 est cohérent avec le groupement CH_2 mis en évidence dans les différentes représentations analytiques précédentes.

L'analyse des petites masses (en-dessous de *m/z* 100) à haute résolution permet de confirmer (i) les motifs identifiés dans des représentations analytiques tel que le diagramme de Kendrick et (ii) confirmer le rôle potentiel de ces petites molécules comme monomères de croissance polymérique des tholins. Leur détection devient donc une indication extrêmement importante. En effet, souvent mises en évidence indirectement, cette étude menée avec le LAb-CosmOrbitrap en permet une observation directe, prouvant leur présence. Cette observation confirme leur rôle dans la chimie générée dans la croissance des tholins issus du dispositif PAMPRE, ainsi que celui éventuel de celle se déroulant sur Titan. Ces détections mettent également en lumière la présence et l'alternance de composés azotés et d'hydrocarbures. Pour reprendre l'exemple du FTICR, l'étude à plus basse masse serait possible mais demanderait un temps d'acquisition extrêmement long et dégraderait fortement la résolution en masse, ce qui n'est pas le cas avec la technologie Orbitrap.

5 Discussion & perspectives de cette étude

L'utilisation de diverses représentations analytiques telles que les diagrammes de défaut de masse, de Kendrick ou de Van Krevelen a montré des résultats cohérents pointant vers l'observation d'une structure polymérique constituée de composés azotés. Les tholins détectés, mélange d'hydrocarbures et de composés de la forme $C_xH_yN_z$, s'observent ainsi de manière directe dans le motif polymérique et indirectement par la formation d'adduits résultant de l'interaction entre le support métallique d'indium et les molécules organiques déposées. Les quatre groupements spécifiquement recherchés (HCN, NH, C_2H_2 et CH_2) ont déjà fait l'objet d'études dans le but de comprendre les mécanismes de croissance polymérique de ces analogues d'aérosols de Titan. Les conclusions énoncées concordent avec la littérature mais nécessitent de nouveaux tests, notamment à différentes concentrations de méthane initiales pour être confirmées.

Une comparaison avec une autre technique de spectrométrie de masse à haute résolution de laboratoire, la FTICR, nous a permis de confirmer les structures détectées comme étant issues de l'ionisation des tholins et non pas des produits de l'ablation laser spécifique à la configuration instrumentale LAb-CosmOrbitrap. Nous notons tout de même l'absence de détection des tholins par le LAb-CosmOrbitrap au-dessus de *m/z* 250. Nous savons néanmoins cette configuration instrumentale comme capable de détecter de lourdes masses grâce à l'étude du PEG dont les résultats sont présentés

dans le Chapitre 4 et montrent des structures polymériques observées de 500 à 1700 u. Le PEG est un matériau bien moins complexe que les tholins (présentant moins de pics et beaucoup plus intenses) ce qui peut expliquer une facilité dans sa détection aux hautes masses. Concernant les tholins, le régime ablatif de la configuration LAb-CosmOrbitrap semble fragmenter les plus hautes masses, expliquant leur non-détection et l'observation intense de pics en dessous de 100 unités de masse. Des tests en LDI-CosmOrbitrap permettraient de conclure sur le rôle du régime laser dans l'ionisation d'un matériau organique complexe polymérique. Les spécifications laser nécessaires pour une configuration spatiale de type CosmOrbitrap couplé à une ionisation laser pourraient ainsi être établies pour l'étude des objets présentant une forte complexité organique.

Une remise en perspective des performances analytique du LAb-CosmOrbitrap sur les composés détectés montre que cette configuration instrumentale est adéquate pour l'étude d'un matériau organique complexe et en permet une profonde analyse chimique. De nombreuses perspectives peuvent ainsi être envisagées, comme par exemple l'étude de l'oxygène. En effet, le dispositif PAMPRE, comme de nombreux dispositifs de production de tholins, n'inclut pas d'oxygène dans les mélanges gazeux introduits pour la synthèse des analogues d'aérosols de Titan. L'oxygène est fortement absent de l'atmosphère de Titan. A l'image du cycle de l'eau sur la Terre, c'est le cycle du méthane qui prédomine sur cette lune. L'élément oxygène se retrouve néanmoins sous la forme de monoxyde de carbone CO. Cet élément, même présent en infime quantité, peut se retrouver impliquer dans la formation de certains composés et des hypothèses sont énoncées quant à la possible formation d'acides aminés sous les conditions de pression et température de l'atmosphère de Titan. Des études ont été menées dans le but d'inclure un apport de CO dans certains dispositifs produisant des tholins dont PAMPRE (Fleury et al., 2014; Hörst and Tolbert, 2014) montrant une forte influence dans la production des analogues d'aérosols et sur leurs caractéristiques. Cette influence suggère un rôle important des composés oxygénés dans la chimie des aérosols.

Enfin, une autre perspective à ce travail serait également l'analyse de tholins, à diverses concentrations de méthane initiales, en mode négatif. En effet, les ions négatifs détectés dans l'ionosphère de Titan à des masses très élevées ont fait partie des découvertes inattendues de l'instrument CAPS, à bord de l'orbiteur Cassini. Un passage de la configuration LAb-CosmOrbitrap en détection d'ions négatifs permettrait une étude complémentaire à celle réalisée ici. Une comparaison des régimes laser d'ablation et de désorption serait à nouveau possible par la comparaison avec des données LDI-FTICR, à l'image de la comparaison effectuée en mode d'ions positifs dans ce chapitre.

Cette étude a révélé de nombreux aspects positifs de la configuration LAb-CosmOrbitrap servant de point de départ à de futures analyses. Cette configuration montre un fort intérêt dans la caractérisation de mondes organiques. Titan est l'exemple le plus extrême dans le Système Solaire d'une atmosphère dominée par la présence d'aérosols et d'une chimie organique aussi complexe et riche. L'optimisation du LAb-CosmOrbitrap pour son analyse et potentiellement sa future exploration par de nouvelles missions permettrait son utilisation pour l'analyse de tout autre monde organique, telles que les lunes glacées des planètes géantes.

Conclusion générale & Perspectives

Les notions de biosignatures et d'habitabilité sont des thèmes de plus en plus récurrents dans les objectifs scientifiques auxquels doivent répondre les instruments proposés pour les missions d'exploration planétaire *in situ*. Ces derniers doivent permettre la détection et l'identification univoque de composés organiques, dans un environnement complexe et cryogénique (comme c'est le cas pour l'exploration des lunes glacées des géantes gazeuses).

La matière organique est à l'origine de la vie sur Terre. De grandes questions subsistent concernant son origine mais aussi sur la manière dont des composés organiques simples arrivent à former des composés organiques de plus en plus complexes dont le résultat est l'émergence de la vie. Cette chimie s'appelle la chimie prébiotique et est au cœur la discipline appelée exobiologie. En parallèle de ces processus chimiques, la communauté scientifique s'attache à comprendre les conditions environnementales de la Terre primitive ayant été le siège de la naissance de la vie sur Terre. Et si les réponses à ces questions se trouvaient autour de nous, au-delà des frontières terrestres, quelque part dans le Système Solaire ? Certains petits corps primitifs tels que les comètes sont les témoins de la naissance du Système Solaire et de la formation des planètes. Le plus gros satellite de Saturne, Titan, abrite dans son atmosphère épaisse une chimie organique riche et complexe le définissant comme un laboratoire naturel unique pour l'étude de la chimie organique. Au fil des missions d'exploration planétaire, de la matière organique a été détectée sur nombre de lunes glacées. Encelade, minuscule satellite comparé à Titan, orbitant également autour de Saturne, rejette de la matière organique par des geysers à sa surface. Cette matière organique est abritée sous sa surface. Des océans d'eau liquide pourraient être enfouis sous les surfaces de certaines lunes. Là où il y a de l'eau et des composés organiques, certaines formes de vie pourraient-elles se développer ? Pour le moment, ce que nous savons, c'est que la matière organique est présente sur de nombreux corps du Système Solaire. L'un des outils qui a permis sa, ou plutôt ses nombreuses détections, est la spectrométrie de masse.

Seulement, pour aller au-delà de simples détections, nous avons besoin de technologies plus puissantes et notamment de ce que l'on appelle la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). Ces technologies sont en cours de développement pour l'exploration spatiale, leur utilisation s'étant surtout appliquée à des études en laboratoire. L'un de ces projets, se nommant le CosmOrbitrap, a pour but d'adapter pour le spatial une nouvelle génération d'analyseur en masse à haute résolution.

Il s'agit d'un projet en phase de Recherche & Développement, impliquant nombre de laboratoires français et classé parmi les priorités du CNES, l'agence spatiale française. Les collaborations internationales s'engagent et se poursuivent, dans le but de proposer un instrument complet de spectrométrie de masse basé sur la technologie Orbitrap, qui volerait pour la première fois en environnement spatial et qui représenterait une grande avancée en matière d'analyse chimique *in situ*. Les capacités analytiques de cet analyseur en masse sont en effet très prometteuses.

En parallèle du développement TRL de l'analyseur CosmOrbitrap, mon travail de thèse s'inscrit dans la démonstration des capacités analytiques d'une configuration complète de spectrométrie de masse, simple et assez compacte. Celle-ci couple une ionisation par ablation laser à l'analyseur en masse CosmOrbitrap : le LAb-CosmOrbitrap. Mes travaux se sont essentiellement concentrés sur l'analyse de molécules organiques par ce prototype, dans un contexte de future mission à destination d'objets d'intérêt exobiologique du Système Solaire. Le CosmOrbitrap se veut être un outil d'analyse chimique *in situ*. Il permettrait un saut technologique important en présentant des performances analytiques supérieure d'au-moins deux ordres de grandeur en termes de résolution en masse par rapport aux spectromètres de masse actuellement embarqués en mission spatiale. L'essentiel de mes préparations d'échantillons se sont effectuées de la manière la plus simple possible, visant à être les plus représentatives d'analyses *in situ* d'échantillons bruts.

Un des premiers axes d'étude de cette thèse est né d'une collaboration avec une équipe de la JAXA visant à tester les capacités d'identification moléculaire du LAb-CosmOrbitrap par un « test à l'aveugle » sur deux composés organiques. Cette question scientifique d'identification est généralement l'un des objectifs premiers établis pour une mission spatiale, dans le but de caractériser l'environnement d'intérêt. Le déroulement de l'étude était parfaitement adapté à un contexte d'analyse *in situ* : sans information préalable sur les échantillons à identifier et avec une faible quantité de chaque composé, réduisant fortement le nombre de tests possibles. L'attribution des formules brutes et du nom de chaque composé a été rendue possible par les hautes performances analytiques du CosmOrbitrap associées à un logiciel de traitement de données à haute résolution appelé Attributor. La haute résolution et précision en masse de l'analyseur ont permis une évaluation de l'ensemble du spectre afin de déterminer la molécule mère suite à laquelle nous avons été en mesure de lui assigner une formule brute. Cette étude a également démontré l'intérêt de la configuration instrumentale utilisée, c'est-à-dire le couplage avec une ionisation par ablation laser, et son potentiel en tant que spectromètre spatial. L'ionisation destructrice par laser présente en effet des motifs de fragmentation découlant de l'ion moléculaire parent similaires à ceux observés en impact électronique. Ces similitudes permettent l'utilisation des bases de données référençant des spectres obtenus par impact électronique, en vue de confirmer une attribution. Le choix de longueur d'onde de 266 nm permet une ionisation efficace des composés organiques. La méthode de dépôt d'échantillon utilisée a également montré un fort intérêt par la formation d'adduits entre le matériau organique à identifier et la surface métallique constituant le porte-échantillon. Ces adduits, observés par la suite dans divers tests, ont permis l'identification d'une des deux molécules parentes cherchées et produisent des pics de référence au sein du spectre de masse. Le support métallique joue aussi un rôle important dans la calibration du spectre. Un seul point de calibration est suffisant et n'induit pas de dérive en masse significative. De plus, le fait que la calibration puisse s'effectuer sur un composé étranger à l'échantillon est un atout majeur dans la caractérisation d'un environnement pouvant présenter une grande diversité d'espèces chimiques. Les résultats envoyés à l'équipe de la JAXA nous ont été confirmés. Cette étude, dans son ensemble, représente une étape clef du développement du

CosmOrbitrap, montrant la voie pour les futures analyses de molécules organiques avec la configuration instrumentale utilisée.

Un travail sur les performances analytiques les plus caractéristiques d'un spectromètre de masse d'une manière générale a ensuite été entrepris. Ce travail s'est concentré sur la résolution en masse, l'écart à la masse exacte et l'étude des rapports isotopiques en pression optimale (10^{-9} mbar dans la chambre de l'analyseur). Le pouvoir résolutif du CosmOrbitrap se distingue des instruments spatiaux actuels et notamment du DFMS-ROSINA, à ce jour le spectromètre de masse embarqué dans l'espace présentant la plus haute résolution en masse. Nous avons effectivement calculé des résolutions (FWHM) de 180 000 et 380 000 à la masse de l'adénine (*m/z* 136) pour des traitements FFT appliqués sur, respectivement, 832 ms et 3s. Des erreurs sur les précisions en masse à moins de 2 ppm (en valeur absolue) sont enregistrées, avec une calibration sur le support métallique et une différence de masse entre calibrant et échantillon de plusieurs centaines d'unités de masse. Des composés plus instables présentent des erreurs restant en dessous de 16 ppm en valeur absolue. Des traitements FFT sur des courtes durées (70 ms) permettent d'obtenir moins de 5% d'erreur sur l'étude des rapports isotopique. Une étude en dégradation de la pression dans la chambre de l'analyseur a ensuite permis d'en évaluer l'impact sur la résolution en masse. Cette étude sert de référence à la nécessité ou non d'embarquer un système de pompage en fonction de l'environnement visé et des performances requises pour les analyses. Une pression maximum de $4*10^{-9}$ mbar est nécessaire pour une analyse optimale des composés organiques. La gamme de masse du LAb-CosmOrbitrap dépasse également de beaucoup les capacités des instruments actuels et en prévision. Selon la conception de la carte d'acquisition du CosmOrbitrap, il serait en effet possible d'analyser de faibles masses, allant jusqu'à l'étude de l'hydrogène, à l'analyses de hautes masses jusqu'au millier d'unités. La mise en évidence de l'influence de la durée du traitement FFT permettra par la suite d'organiser la programmatique d'une future mission en fonction des objectifs scientifiques à remplir. Cette étude de performances analytiques s'est basée sur trois molécules non représentatives d'un environnement extraterrestre (dont les deux composés identifiés « à l'aveugle ») et sur un composé prébiotique (l'adénine).

La suite des travaux s'est ainsi concentrée sur des molécules représentatives d'un environnement extraterrestre donné dans le but d'affiner l'intérêt des performances analytiques du LAb-CosmOrbitrap et de les adapter à des objectifs scientifiques plus ciblés. Une première étude sur un échantillon brut d'analogues d'aérosols de Titan synthétisés en laboratoire (appelés tholins) a été effectuée. La fiabilité des résultats a été confirmée par une comparaison avec des résultats obtenus sur les mêmes composés avec un LDI-FT-ICR. Des conclusions quant à la chimie des structures polymériques observées se sont révélées en accord avec de précédentes études de laboratoire utilisant également des techniques de spectrométrie de masse à haute résolution. Le but de cette étude était avant tout de démontrer la faisabilité de telles analyses avec le LAb-CosmOrbitrap. Les observations faites et les conclusions obtenues sur la caractérisation des tholins montrent la capacité de la configuration instrumentale actuelle à étudier des mélanges organiques complexes. La constance des performances analytiques entre cette étude et l'étude de composés purs est mise en évidence. L'étude de potentiels fragments et des composés organiques simples dans la gamme de masse allant

de 8 à 50 u, à haute résolution, est également un atout spécifique du CosmOrbitrap. Toutes ces conclusions ont alors permis de démontrer l'intérêt d'une configuration LAb-CosmOrbitrap en tant que spectromètre spatial pour la future exploration de Titan mais aussi de tous les corps dénommés « Ocean Worlds » susceptibles de présenter une chimie organique complexe et d'intérêt exobiologique.

J'ai placé en Annexe D une publication à laquelle j'ai participé dont l'objectif a été de tester les capacités de la configuration instrumentale LAb-CosmOrbitrap à détecter et identifier des composés prébiotiques et ainsi obtenir des informations sur le potentiel d'habitabilité d'environnements planétaires cryogéniques. Ce travail s'est effectué conjointement avec l'équipe du Dr Ricardo Arevalo (University of Maryland, DC) sur une série d'échantillons analogues de l'environnement de Mars et d'Europe : (i) des mélanges d'acides aminés (16 acides aminés en solution dans de l'eau), (ii) des mélanges d'un seul acide aminé (acide phtalique et valine) dans des sels de $MgSO_4$, (iii) un dépôt solide d'uracile (sous forme de poudre) c'est-à-dire une base nucléique de l'ARN et (iv) un dépôt solide de jarosite, sulfate de fer hydraté, témoin de la présence d'eau par le passé et minéral se retrouvant à la surface de Mars. L'article, Arevalo Jr, Selliez et al., 2018 se nomme « An Orbitrap-based laser desorption/ablation mass spectrometer designed for spaceflight ». Depuis la version provisoire de ce manuscrit, il a été publié dans le journal *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. Les performances analytiques en termes de résolution en masse, écart à la masse exacte et sensibilité sont particulièrement mises en avant, dans cette étude visant à analyser des mélanges de composés organiques et de minéraux. La sensibilité de la configuration LAb-CosmOrbitrap a été démontrée du fait des faibles concentrations des mélanges organiques étudiés, de l'ordre du $pmol/mm^2$. Ces résultats prouvent la fiabilité et l'intérêt d'une configuration basée sur le LAb-CosmOrbitrap notamment pour une future exploration de la surface d'Europe.

De multiples perspectives s'ouvrent à la suite de ces trois années de caractérisation du LAb-CosmOrbitrap. La poursuite de différentes études sur des analogues représentatifs de milieux extraterrestres destinés à être choisis pour une mission d'analyse *in situ* est l'une des priorités. Dans la continuité de l'étude des tholins, leur analyse en pression dégradée est prévue. De même, la caractérisation du régime laser (transition entre régime d'ablation et de désorption) et de la fluence sera poursuivie. Ces études, en parallèle du développement TRL des éléments du CosmOrbitrap, permettent de donner du poids à l'intérêt d'embarquer cette technologie dans l'espace. L'aspect budgétaire et sécuritaire pousse à la sélection d'instruments qualifiés pour le vol spatial, ayant déjà fait leur preuve en mission. Concernant le CosmOrbitrap, les échelons TRL sont en train d'être gravis, les uns après les autres, par les efforts conjoints de cinq laboratoires (TRL 5 en fin d'année 2018). Il est essentiel, en complément de l'aspect technique, de démontrer les défis scientifiques que le CosmOrbitrap est capable de relever. Tous les tests sont pour le moment dédiés à l'étude des ions positifs, la démonstration de faisabilité dans la polarité négative est également l'un des prochains objectifs à atteindre. La possibilité de passer d'une polarité à une autre et de permettre l'analyse d'ions

positifs comme d'ions négatifs est un atout pour un instrument proposé sur une mission, notamment pour la chimie des « Ocean Worlds ». Le principe du piège de Kingdon fêtera son centième anniversaire en 2023. Le CosmOrbitrap peut représenter le bond technologique de la spectrométrie de masse spatiale, auquel j'espère pouvoir continuer de contribuer dans les années à venir.

Ma thèse s'arrête ici et une autre commence. Je profite de cette conclusion à mon travail pour introduire l'arrivée d'un nouveau doctorant commençant à la rentrée 2018. Si ma thèse a plutôt été axée vers l'étude de Titan, la sienne sera plus orientée vers Europe. A l'aide du LAb-CosmOrbitrap mais également d'un nouveau dispositif expérimental au LPC2E, développé par le Dr Jan Zabka (chercheur invité au LCP2E durant l'année 2017-2018) appelé OLYMPIA (Orbitrap anaLYseur MultiPle IonisAtion), il pourra tester différentes sources d'ions couplées à un analyseur Orbitrap, des échantillons de différentes formes (notamment gazeux) et ainsi répondre à certaines questions apportées par les résultats présentés dans ce manuscrit.

Bibliographie

Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M.R., Cottin, H., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Haessig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Hunter Waite, J., Wurz, P., 2016. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. Sci. Adv. 2. https://doi.org/10.1126/sciadv.1600285

Amster I. Jonathan, 1996. Fourier Transform Mass Spectrometry. J. Mass Spectrom. 31, 1325–1337. https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9888(199612)31:12<1325::AID-JMS453>3.0.CO;2-W

Anderson, D.M., Biemann, K., Orgel, L.E., Oro, J., Owen, T., Shulman, G.P., Toulmin, P., Urey, H.C., 1972. Mass spectrometric analysis of organic compounds, water and volatile constituents in the atmosphere and surface of Mars: The Viking Mars Lander. Icarus 16, 111–138. https://doi.org/10.1016/0019-1035(72)90140-6

Arevalo Jr, R., Selliez, L., Briois, C., Carrasco, N., Thirkell, L., Cherville, B., Colin, F., Gaubicher, B., Farcy, B., Li, X., Makarov, A., 2018. An Orbitrap-based laser desorption/ablation mass spectrometer designed for spaceflight. Rapid Commun. Mass Spectrom. 32, 1875–1886. https://doi.org/10.1002/rcm.8244

Béghin, C., Sotin, C., Hamelin, M., 2010. Titan's native ocean revealed beneath some 45km of ice by a Schumann-like resonance. Comptes Rendus Geosci. 342, 425–433. https://doi.org/10.1016/j.crte.2010.03.003

Belloche, A., Garrod, R.T., Müller, H.S.P., Menten, K.M., 2014. Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: iso-propyl cyanide. Science 345, 1584. https://doi.org/10.1126/science.1256678

Belloche, A., Meshcheryakov, A.A., Garrod, R.T., Ilyushin, V.V., Alekseev, E.A., Motiyenko, R.A., Margulès, L., Müller, H.S.P., Menten, K.M., 2017. Rotational spectroscopy, tentative interstellar detection, and chemical modeling of N-methylformamide⋆. A&A 601. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629724

Benkhoff, J., van Casteren, J., Hayakawa, H., Fujimoto, M., Laakso, H., Novara, M., Ferri, P., Middleton, H.R., Ziethe, R., 2010. BepiColombo—Comprehensive exploration of Mercury: Mission overview and science goals. Compr. Sci. Investig. Mercury Sci. Goals Jt. ESAJAXA Mission BepiColombo 58, 2–20. https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.09.020

Beynon, J.H., 1956. The use of the mass spectrometer for the identification of organic compounds. Microchim. Acta 44, 437–453. https://doi.org/10.1007/BF01216629

Bhardwaj, C., Hanley, L., 2014. Ion sources for mass spectrometric identification and imaging of molecular species. Nat. Prod. Rep. 31, 756–767. https://doi.org/10.1039/C3NP70094A

Bibring, J.-P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, Raymond, Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F., Berthé, M., Bibring, J.-P., Gendrin, A., Gomez, C., Gondet, B., Jouglet, D., Poulet, F., Soufflot, A., Vincendon, M., Combes, M., Drossart, P., Encrenaz, T., Fouchet, T., Merchiorri, R., Belluci, G., Altieri, F., Formisano, V., Capaccioni, F., Cerroni, P., Coradini, A., Fonti, S., Korablev, O., Kottsov, V., Ignatiev, N., Moroz, V., Titov, D., Zasova, L.,

Loiseau, D., Mangold, N., Pinet, Patrick, Douté, S., Schmitt, B., Sotin, C., Hauber, E., Hoffmann, H., Jaumann, R., Keller, U., Arvidson, Ray, Mustard, J.F., Duxbury, T., Forget, François, Neukum, G., 2006. Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. Science 312, 400. https://doi.org/10.1126/science.1122659

Bolton, S.J., Lunine, J., Stevenson, D., Connerney, J.E.P., Levin, S., Owen, T.C., Bagenal, F., Gautier, D., Ingersoll, A.P., Orton, G.S., Guillot, T., Hubbard, W., Bloxham, J., Coradini, A., Stephens, S.K., Mokashi, P., Thorne, R., Thorpe, R., 2017. The Juno Mission. Space Sci. Rev. 213, 5–37. https://doi.org/10.1007/s11214-017-0429-6

Briois, C., Thissen, R., Thirkell, L., Aradj, K., Bouabdellah, A., Boukrara, A., Carrasco, N., Chalumeau, G., Chapelon, O., Colin, F., Coll, P., Cottin, H., Engrand, C., Grand, N., Lebreton, J.-P., Orthous-Daunay, F.-R., Pennanech, C., Szopa, C., Vuitton, V., Zapf, P., Makarov, A., 2016. Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype. Planet. Space Sci. 131, 33–45. https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.06.012

Broadfoot, A.L., SANDEL, B.R., SHEMANSKY, D.E., HOLBERG, J.B., SMITH, G.R., STROBEL, D.F., McCONNELL, J.C., KUMAR, S., HUNTEN, D.M., ATREYA, S.K., DONAHUE, T.M., MOOS, H.W., BERTAUX, J.L., BLAMONT, J.E., POMPHREY, R.B., LINICK, S., 1981. Extreme Ultraviolet Observations from Voyager 1 Encounter with Saturn. Science 212, 206. https://doi.org/10.1126/science.212.4491.206

Cable, M.L., Hörst, S.M., Hodyss, R., Beauchamp, P.M., Smith, M.A., Willis, P.A., 2012. Titan Tholins: Simulating Titan Organic Chemistry in the Cassini-Huygens Era. Chem. Rev. 112, 1882–1909. https://doi.org/10.1021/cr200221x

Cameron, A.E., Eggers, D.F., 1948. An Ion ``Velocitron''. Rev. Sci. Instrum. 19, 605–607. https://doi.org/10.1063/1.1741336

Carrasco, N., Jomard, F., Vigneron, J., Etcheberry, A., Cernogora, G., 2016. Laboratory analogues simulating Titan's atmospheric aerosols: Compared chemical compositions of grains and thin films. Planet. Space Sci. 128, 52–57. https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.05.006

Carrasco, N., Westlake, J., Pernot, P., Waite, H., 2013. Nitrogen in Titan's Atmospheric Aerosol Factory, in: Trigo-Rodriguez, J.M., Raulin, F., Muller, C., Nixon, C. (Eds.), The Early Evolution of the Atmospheres of Terrestrial Planets. Springer New York, pp. 145–154.

Cech, N.B., Enke, C.G., 2002. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. Mass Spectrom. Rev. 20, 362–387. https://doi.org/10.1002/mas.10008

Coll, P., Coscia, D., Smith, N., Gazeau, M.-C., Ramírez, S.I., Cernogora, G., Israël, G., Raulin, F., 1999. Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase. Planet. Space Sci. 47, 1331–1340. https://doi.org/10.1016/S0032-0633(99)00054-9

Comisarow, M.B., Marshall, A.G., 1974. Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. Chem. Phys. Lett. 25, 282–283. https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)89137-2

Cossé, A., J Bartelt, R., Weaver, D., Zilkowski, B., 2002. Pheromone components of the wheat stem sawfly: identification, electrophysiology, and field bioassay. https://doi.org/10.1023/A:1017946527376

Coustenis, A., Atreya, S.K., Balint, T., Brown, R.H., Dougherty, M.K., Ferri, F., Fulchignoni, M., Gautier, D., Gowen, R.A., Griffith, C.A., Gurvits, L.I., Jaumann, R., Langevin, Y., Leese, M.R., Lunine, J.I.,

McKay, C.P., Moussas, X., Müller-Wodarg, I., Neubauer, F., Owen, T.C., Raulin, F., Sittler, E.C., Sohl, F., Sotin, C., Tobie, G., Tokano, T., Turtle, E.P., Wahlund, J.-E., Waite, J.H., Baines, K.H., Blamont, J., Coates, A.J., Dandouras, I., Krimigis, T., Lellouch, E., Lorenz, R.D., Morse, A., Porco, C.C., Hirtzig, M., Saur, J., Spilker, T., Zarnecki, J.C., Choi, E., Achilleos, N., Amils, R., Annan, P., Atkinson, D.H., Bénilan, Y., Bertucci, C., Bézard, B., Bjoraker, G.L., Blanc, M., Boireau, L., Bouman, J., Cabane, M., Capria, M.T., Chassefière, E., Coll, P., Combes, M., Cooper, J.F., Coradini, A., Crary, F., Cravens, T., Daglis, I.A., de Angelis, E., de Bergh, C., de Pater, I., Dunford, C., Durry, G., Dutuit, O., Fairbrother, D., Flasar, F.M., Fortes, A.D., Frampton, R., Fujimoto, M., Galand, M., Grasset, O., Grott, M., Haltigin, T., Herique, A., Hersant, F., Hussmann, H., Ip, W., Johnson, R., Kallio, E., Kempf, S., Knapmeyer, M., Kofman, W., Koop, R., Kostiuk, T., Krupp, N., Küppers, M., Lammer, H., Lara, L.-M., Lavvas, P., Le Mouélic, S., Lebonnois, S., Ledvina, S., Li, J., Livengood, T.A., Lopes, R.M., Lopez-Moreno, J.-J., Luz, D., Mahaffy, P.R., Mall, U., Martinez-Frias, J., Marty, B., McCord, T., Menor Salvan, C., Milillo, A., Mitchell, D.G., Modolo, R., Mousis, O., Nakamura, M., Neish, C.D., Nixon, C.A., Nna Mvondo, D., Orton, G., Paetzold, M., Pitman, J., Pogrebenko, S., Pollard, W., Prieto-Ballesteros, O., Rannou, P., Reh, K., Richter, L., Robb, F.T., Rodrigo, R., Rodriguez, S., Romani, P., Ruiz Bermejo, M., Sarris, E.T., Schenk, P., Schmitt, B., Schmitz, N., Schulze-Makuch, D., Schwingenschuh, K., Selig, A., Sicardy, B., Soderblom, L., Spilker, L.J., Stam, D., Steele, A., Stephan, K., Strobel, D.F., Szego, K., Szopa, C., Thissen, R., Tomasko, M.G., Toublanc, D., Vali, H., Vardavas, I., Vuitton, V., West, R.A., Yelle, R., Young, E.F., 2009. TandEM: Titan and Enceladus mission. Exp. Astron. 23, 893–946. https://doi.org/10.1007/s10686-008-9103-z

Cui, J., V. Yelle, R., Vuitton, V., Waite, J., T. Kasprzak, W., Gell, D., B. Niemann, H., Müller-Wodarg, I., Borggren, N., G. Fletcher, G., Patrick, E., Raaen, E., Magee, B., 2009. Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.12.005

Danger, G., Fresneau, A., Abou Mrad, N., de Marcellus, P., Orthous-Daunay, F.-R., Duvernay, F., Vuitton, V., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Thissen, R., Chiavassa, T., 2016. Insight into the molecular composition of laboratory organic residues produced from interstellar/pre-cometary ice analogues using very high resolution mass spectrometry. Geochim. Cosmochim. Acta 189, 184–196. https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.06.014

Danger, G., Orthous-Daunay, F.-R., de Marcellus, P., Modica, P., Vuitton, V., Duvernay, F., Flandinet, L., Le Sergeant d'Hendecourt, L., Thissen, R., Chiavassa, T., 2013. Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. Geochim. Cosmochim. Acta 118, 184–201. https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.05.015

Dempster, A.J., 1918. A new Method of Positive Ray Analysis. Phys. Rev. 11, 316–325. https://doi.org/10.1103/PhysRev.11.316

Denisov, E., Damoc, E., Lange, O., Makarov, A., 2012. Orbitrap mass spectrometry with resolving powers above 1,000,000. Eugene N Nikolaev 65th Birthd. Honor Issue 325–327, 80–85. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.06.009

Eigenbrode, J.L., Summons, R.E., Steele, A., Freissinet, C., Millan, M., Navarro-González, R., Sutter, B., McAdam, A.C., Franz, H.B., Glavin, D.P., Archer, P.D., Mahaffy, P.R., Conrad, P.G., Hurowitz, J.A., Grotzinger, J.P., Gupta, S., Ming, D.W., Sumner, D.Y., Szopa, C., Malespin, C., Buch, A., Coll, P., 2018. Organic matter preserved in 3-billion-year-old mudstones at Gale crater, Mars. Science 360, 1096. https://doi.org/10.1126/science.aas9185

Eiler, J., Cesar, J., Chimiak, L., Dallas, B., Grice, K., Griep-Raming, J., Juchelka, D., Kitchen, N., Lloyd, M., Makarov, A., Robins, R., Schwieters, J., 2017. Analysis of molecular isotopic structures at high precision and accuracy by Orbitrap mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. 422, 126–142. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.10.002

Elsila Jamie E., Glavin Daniel P., Dworkin Jason P., 2010. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. Meteorit. Planet. Sci. 44, 1323–1330. https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2009.tb01224.x

Fassett, C.I., Head, J.W., 2008. Valley network-fed, open-basin lakes on Mars: Distribution and implications for Noachian surface and subsurface hydrology. Icarus 198, 37–56. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.06.016

Ferris, J., Tran, B., Joseph, J., Vuitton, V., Briggs, R., Force, M., 2005. The role of photochemistry in Titan's atmospheric chemistry. Space Life Sci. Astrobiol. Steps Orig. Life Titan Cassini 36, 251–257. https://doi.org/10.1016/j.asr.2005.03.056

Fleury, B., Carrasco, N., Gautier, T., Mahjoub, A., He, J., Szopa, C., Hadamcik, E., Buch, A., Cernogora, G., 2014. Influence of CO on Titan atmospheric reactivity. Icarus 238, 221–229. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.05.027

Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., Giuranna, M., 2004. Detection of Methane in the Atmosphere of Mars. Science 306, 1758. https://doi.org/10.1126/science.1101732

Freissinet C., Glavin D. P., Mahaffy P. R., Miller K. E., Eigenbrode J. L., Summons R. E., Brunner A. E., Buch A., Szopa C., Archer P. D., Franz H. B., Atreya S. K., Brinckerhoff W. B., Cabane M., Coll P., Conrad P. G., Des Marais D. J., Dworkin J. P., Fairén A. G., François P., Grotzinger J. P., Kashyap S., Kate I. L., Leshin L. A., Malespin C. A., Martin M. G., Martin-Torres F. J., McAdam A. C., Ming D. W., Navarro-González R., Pavlov A. A., Prats B. D., Squyres S. W., Steele A., Stern J. C., Sumner D. Y., Sutter B., Zorzano M.-P., 2015. Organic molecules in the Sheepbed Mudstone, Gale Crater, Mars. J. Geophys. Res. Planets 120, 495–514. https://doi.org/10.1002/2014JE004737

Gautier, T., Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A., Pernot, P., 2014. Nitrogen incorporation in Titan's tholins inferred by High Resolution Orbitrap Mass Spectrometry and Gas-Chromatography-Mass Spectrometry. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.011

Gautier, T., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A., Carrasco, N., 2016. Development of HPLC-Orbitrap method for identification of N-bearing molecules in complex organic material relevant to planetary environments. Icarus 275, 259–266. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.03.007

Gavilan, L., Carrasco, N., Hoffmann, S.V., Jones, N.C., Mason, N.J., 2018. Organic Aerosols in Anoxic and Oxic Atmospheres of Earth-like Exoplanets: VUV-MIR Spectroscopy of CHON Tholins. Astrophys. J. 861, 110.

Gillig, K.J., Bluhm, B.K., Russell, D.H., 1996. Ion motion in a Fourier transform ion cyclotron resonance wire ion guide cell. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 157–158, 129–147. https://doi.org/10.1016/S0168-1176(96)04465-5

Goesmann, F., Brinckerhoff, W.B., Raulin, F., Goetz, W., Danell, R.M., Getty, S.A., Siljeström, S., Mißbach, H., Steininger, H., Arevalo, R.D., Buch, A., Freissinet, C., Grubisic, A., Meierhenrich, U.J., Pinnick, V.T., Stalport, F., Szopa, C., Vago, J.L., Lindner, R., Schulte, M.D., Brucato, J.R., Glavin, D.P., Grand, N., Li, X., van Amerom, F.H.W., 2017. The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA)

Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments. Astrobiology 17, 655–685. https://doi.org/10.1089/ast.2016.1551

Grotzinger, J.P., Gupta, S., Malin, M.C., Rubin, D.M., Schieber, J., Siebach, K., Sumner, D.Y., Stack, K.M., Vasavada, A.R., Arvidson, R.E., Calef, F., Edgar, L., Fischer, W.F., Grant, J.A., Griffes, J., Kah, L.C., Lamb, M.P., Lewis, K.W., Mangold, N., Minitti, M.E., Palucis, M., Rice, M., Williams, R.M.E., Yingst, R.A., Blake, D., Blaney, D., Conrad, P., Crisp, J., Dietrich, W.E., Dromart, G., Edgett, K.S., Ewing, R.C., Gellert, R., Hurowitz, J.A., Kocurek, G., Mahaffy, P., McBride, M.J., McLennan, S.M., Mischna, M., Ming, D., Milliken, R., Newsom, H., Oehler, D., Parker, T.J., Vaniman, D., Wiens, R.C., Wilson, S.A., 2015. Deposition, exhumation, and paleoclimate of an ancient lake deposit, Gale crater, Mars. Science 350. https://doi.org/10.1126/science.aac7575

Hanel, R., CONRATH, B., FLASAR, F.M., KUNDE, V., MAGUIRE, W., PEARL, J., PIRRAGLIA, J., SAMUELSON, R., HERATH, L., ALLISON, M., CRUIKSHANK, D., GAUTIER, D., GIERASCH, P., HORN, L., KOPPANY, R., PONNAMPERUMA, C., 1981. Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 1. Science 212, 192. https://doi.org/10.1126/science.212.4491.192

harris, fred, 1978. On the Use of Windows for Harmonic Analysis With the Discrete Fourier Transform. https://doi.org/10.1109/PROC.1978.10837

Herbst, E., van Dishoeck, E.F., 2009. Complex Organic Interstellar Molecules. Annu. Rev. Astron. Astrophys. 47, 427–480. https://doi.org/10.1146/annurev-astro-082708-101654

Herzog, R.F.K., Viehböck, F.P., 1949. Ion Source for Mass Spectrography. Phys. Rev. 76, 855–856. https://doi.org/10.1103/PhysRev.76.855

Hoang, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Beth, A., Bieler, A., Calmonte, U., Combi, M.R., De Keyser, J., Fiethe, B., Fougere, N., Fuselier, S.A., Galli, A., Garnier, P., Gasc, S., Gombosi, T., Hansen, K.C., Jäckel, A., Korth, A., Lasue, J., Le Roy, L., Mall, U., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Toublanc, D., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2017. The heterogeneous coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by ROSINA: H2O, CO2, and CO from September 2014 to February 2016. A&A 600. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201629900

Horneck, G., 1995. Exobiology, the study of the origin, evolution and distribution of life within the context of cosmic evolution: a review. Exobiology 43, 189–217. https://doi.org/10.1016/0032-0633(94)00190-3

Hörst, S., Tolbert, M., 2014. The Effect of Carbon Monoxide on Planetary Haze Formation. https://doi.org/10.1088/0004-637X/781/1/53

Hu, Q., Noll, R.J., Li, H., Makarov, A., Hardman, M., Graham Cooks, R., 2005. The Orbitrap: a new mass spectrometer. J. Mass Spectrom. 40, 430–443. https://doi.org/10.1002/jms.856

Hussmann, H., Sohl, F., Spohn, T., 2006. Subsurface oceans and deep interiors of medium-sized outer planet satellites and large trans-neptunian objects. Icarus 185, 258–273. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.06.005

Iess, L., Jacobson, R.A., Ducci, M., Stevenson, D.J., Lunine, J.I., Armstrong, J.W., Asmar, S.W., Racioppa, P., Rappaport, N.J., Tortora, P., 2012. The Tides of Titan. Science 337, 457. https://doi.org/10.1126/science.1219631

John C. Miller, Richard F. Haglund, 1998. Laser ablation and desorption. San Diego ; London : Academic.

Karas, M., Bachmann, D., Bahr, U., Hillenkamp, F., 1987. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 78, 53–68. https://doi.org/10.1016/0168-1176(87)87041-6

Karas, M., Hillenkamp, F., 1988. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10,000 daltons. Anal. Chem. 60, 2299–2301. https://doi.org/10.1021/ac00171a028

Khare, B.N., Sagan, C., 1973. Red clouds in reducing atmospheres. Icarus 20, 311–321. https://doi.org/10.1016/0019-1035(73)90008-0

Kingdon, K.H., 1923. A Method for the Neutralization of Electron Space Charge by Positive Ionization at Very Low Gas Pressures. Phys. Rev. 21, 408–418.

Kissel, J., Altwegg, K., Clark, B.C., Colangeli, L., Cottin, H., Czempiel, S., Eibl, J., Engrand, C., Fehringer, H.M., Feuerbacher, B., Fomenkova, M., Glasmachers, A., Greenberg, J.M., Grün, E., Haerendel, G., Henkel, H., Hilchenbach, M., von Hoerner, H., Höfner, H., Hornung, K., Jessberger, E.K., Koch, A., Krüger, H., Langevin, Y., Parigger, P., Raulin, F., Rüdenauer, F., Rynö, J., Schmid, E.R., Schulz, R., Silén, J., Steiger, W., Stephan, T., Thirkell, L., Thomas, R., Torkar, K., Utterback, N.G., Varmuza, K., Wanczek, K.P., Werther, W., Zscheeg, H., 2007. Cosima – High Resolution Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer for the Analysis of Cometary Dust Particles onboard Rosetta. Space Sci. Rev. 128, 823–867. https://doi.org/10.1007/s11214-006-9083-0

Knight, R.D., 1981. Storage of ions from laser-produced plasmas. Appl. Phys. Lett. 38, 221–223. https://doi.org/10.1063/1.92315

Kuiper, G.P., 1944. Titan: a Satellite with an Atmosphere. Astrophys. J. 378.

Kunde, V.G., Aikin, A.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Maguire, W.C., Samuelson, R.E., 1981. C4H2, HC3N and C2N2 in Titan's atmosphere. Nature 292, 686.

Lauretta, D.S., Balram-Knutson, S.S., Beshore, E., Boynton, W.V., Drouet d'Aubigny, C., DellaGiustina, D.N., Enos, H.L., Golish, D.R., Hergenrother, C.W., Howell, E.S., Bennett, C.A., Morton, E.T., Nolan, M.C., Rizk, B., Roper, H.L., Bartels, A.E., Bos, B.J., Dworkin, J.P., Highsmith, D.E., Lorenz, D.A., Lim, L.F., Mink, R., Moreau, M.C., Nuth, J.A., Reuter, D.C., Simon, A.A., Bierhaus, E.B., Bryan, B.H., Ballouz, R., Barnouin, O.S., Binzel, R.P., Bottke, W.F., Hamilton, V.E., Walsh, K.J., Chesley, S.R., Christensen, P.R., Clark, B.E., Connolly, H.C., Crombie, M.K., Daly, M.G., Emery, J.P., McCoy, T.J., McMahon, J.W., Scheeres, D.J., Messenger, S., Nakamura-Messenger, K., Righter, K., Sandford, S.A., 2017. OSIRIS-REx: Sample Return from Asteroid (101955) Bennu. Space Sci. Rev. 212, 925–984. https://doi.org/10.1007/s11214-017-0405-1

Le Roy, L., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M.R., De Keyser, J., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hässig, M., Jäckel, A., Rubin, M., Tzou, C.-Y., 2015. Inventory of the volatiles on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta/ROSINA. A&A 583. https://doi.org/10.1051/0004-6361/201526450

Lorenz, R., 2000. Post-Cassini Exploration of Titan: Science Rationale and Mission Concepts.

M Flasar, F., Achterberg, R., Conrath, B., Gierasch, P., G Kunde, V., Nixon, C., Bjoraker, G., E Jennings, D., Romani, P., Simon, A., Bézard, B., Coustenis, A., Irwin, P., Teanby, N., Brasunas, J., Pearl, J., E Segura, M., Carlson, R., Mamoutkine, A., H Wishnow, E., 2005. Titan's Atmospheric Temperatures, Winds, and Composition. https://doi.org/10.1126/science.1111150

Maguire, W.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Kunde, V.G., Samuelson, R.E., 1981. C3H8 and C3H4 in Titan's atmosphere. Nature 292, 683.

Maher, S., Jjunju, F.P.M., Taylor, S., 2015. Colloquium: 100 years of mass spectrometry: Perspectives and future trends. Rev. Mod. Phys. 87, 113–135. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.87.113

Maillard, J., Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Gautier, T., Afonso, C., 2018. Comparison of soluble and insoluble organic matter in analogues of Titan's aerosols. Earth Planet. Sci. Lett. 495, 185–191. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.014

MAIMAN, T.H., 1960. Stimulated Optical Radiation in Ruby. Nature 187, 493.

Makarov, A., 2000. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. Anal. Chem. 72, 1156–1162. https://doi.org/10.1021/ac991131p

Makarov, A., Denisov, E., Lange, O., 2009. Performance evaluation of a high-field orbitrap mass analyzer. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 20, 1391–1396. https://doi.org/10.1016/j.jasms.2009.01.005

Mamyrin, B.A., Karataev, V.I., Shmikk, D.V., Zagulin, V.A., 1973. Mass reflection: a new nonmagnetic time-of-flight high resolution mass- spectrometer. Zh Eksp Teor Fiz 64 No 1 82-89Jan 1973.

Marshall, A.G., 1985. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Acc. Chem. Res. 18, 316–322. https://doi.org/10.1021/ar00118a006

Mattauch, J., Herzog, R., 1934. Über einen neuen Massenspektrographen. Z. Für Phys. 89, 786–795. https://doi.org/10.1007/BF01341392

Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. Science 117, 528. https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528

Mitri, G., Postberg, F., Soderblom, J.M., Wurz, P., Tortora, P., Abel, B., Barnes, J.W., Berga, M., Carrasco, N., Coustenis, A., Paul de Vera, J.P., D'Ottavio, A., Ferri, F., Hayes, A.G., Hayne, P.O., Hillier, J.K., Kempf, S., Lebreton, J.-P., Lorenz, R.D., Martelli, A., Orosei, R., Petropoulos, A.E., Reh, K., Schmidt, J., Sotin, C., Srama, R., Tobie, G., Vorburger, A., Vuitton, V., Wong, A., Zannoni, M., 2017. Explorer of Enceladus and Titan (E2T): Investigating ocean worlds' evolution and habitability in the solar system. Planet. Space Sci. https://doi.org/10.1016/j.pss.2017.11.001

Morris Howard R., Paxton Thanai, Dell Anne, Langhorne Jean, Berg Matthias, Bordoli Robert S., Hoyes John, Bateman Robert H., 1996. High Sensitivity Collisionally-activated Decomposition Tandem Mass Spectrometry on a Novel Quadrupole/Orthogonal-acceleration Time-of-flight Mass Spectrometer. Rapid Commun. Mass Spectrom. 10, 889–896. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0231(19960610)10:8<889::AID-RCM615>3.0.CO;2-F

Munson, M.S.B., Field, F.H., 1966. Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction. J. Am. Chem. Soc. 88, 2621–2630. https://doi.org/10.1021/ja00964a001

National Research Council, 2011. Vision and Voyages for Planetary Science in the Decade 2013-2022. The National Academies Press, Washington, DC. https://doi.org/10.17226/13117

Niemann H. B., Atreya S. K., Demick J. E., Gautier D., Haberman J. A., Harpold D. N., Kasprzak W. T., Lunine J. I., Owen T. C., Raulin F., 2010. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. J. Geophys. Res. Planets 115. https://doi.org/10.1029/2010JE003659

Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Biemann, K., Block, B., Carignan, G.R., Donahue, T.M., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.I., Mauersberger, K., Owen, T.C., Raulin, F., Richards, J.E., Way, S.H., 2002. The Gas Chromatograph Mass Spectrometer for the Huygens Probe. Space Sci. Rev. 104, 553–591. https://doi.org/10.1023/A:1023680305259

Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Carignan, G.R., Demick, J.E., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.I., Kasprzak, W.T., Owen, T.C., Paulkovich, M., Raulin, F., Raaen, E., Way, S.H., 2005. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. Nature 438, 779.

Nikolaev, E.N., Boldin, I.A., Jertz, R., Baykut, G., 2011. Initial Experimental Characterization of a New Ultra-High Resolution FTICR Cell with Dynamic Harmonization. J. Am. Soc. Mass Spectrom. 22, 1125–1133. https://doi.org/10.1007/s13361-011-0125-9

Oksman, P., 1995. A Fourier transform time-of-flight mass spectrometer. A SIMION calculation approach. https://doi.org/10.1016/0168-1176(94)04086-M

Owen Tobias, Biemann K., Rushneck D. R., Biller J. E., Howarth D. W., Lafleur A. L., 1977. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. J. Geophys. Res. 82, 4635–4639. https://doi.org/10.1029/JS082i028p04635

Paul Wolfgang, Steinwedel Helmut, 1953. Notizen: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld. Z. Für Naturforschung A 8, 448. https://doi.org/10.1515/zna-1953-0710

Penning, F.M., 1936. Die glimmentladung bei niedrigem druck zwischen koaxialen zylindern in einem axialen magnetfeld. Physica 3, 873–894. https://doi.org/10.1016/S0031-8914(36)80313-9

Pernot, P., Carrasco, N., Thissen, R., Schmitz-Afonso, I., 2010. Tholinomics—Chemical Analysis of Nitrogen-Rich Polymers. Anal. Chem. 82, 1371–1380. https://doi.org/10.1021/ac902458q

Perry, R.H., Cooks, R.G., Noll, R.J., 2008. Orbitrap mass spectrometry: Instrumentation, ion motion and applications. Mass Spectrom. Rev. 27, 661–699. https://doi.org/10.1002/mas.20186

Postberg, F., Kempf, S., Schmidt, J., Brilliantov, N., Beinsen, A., Abel, B., Buck, U., Srama, R., 2009. Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below the surface of Enceladus. Nature 459, 1098.

Postberg, F., Khawaja, N., Abel, B., Choblet, G., Glein, C.R., Gudipati, M.S., Henderson, B.L., Hsu, H.-W., Kempf, S., Klenner, F., Moragas-Klostermeyer, G., Magee, B., Nölle, L., Perry, M., Reviol, R., Schmidt, J., Srama, R., Stolz, F., Tobie, G., Trieloff, M., Waite, J.H., 2018. Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus. Nature 558, 564–568. https://doi.org/10.1038/s41586-018-0246-4

Postberg, F., Schmidt, J., Hillier, J., Kempf, S., Srama, R., 2011. A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. Nature 474, 620.

Priscu, J.C., Hand, K.P., 2012. Microbial habitability of icy worlds.

Roth, L., Saur, J., Retherford, K.D., Strobel, D.F., Feldman, P.D., McGrath, M.A., Nimmo, F., 2014. Transient Water Vapor at Europa's South Pole. Science 343, 171. https://doi.org/10.1126/science.1247051

Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Bochsler, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Dhooghe, F., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S.A., Gasc, S., Gombosi, T.I., Hansen, K.C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., Le Roy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Owen, T., Rème, H., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, J.H., Wurz, P., 2015. Molecular nitrogen in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature. Science 348, 232. https://doi.org/10.1126/science.aaa6100

Sagan, C., 1974. Organic Chemistry in the Atmosphere.

Sagan, C., 1971. The solar system beyond Mars: An exobiological survey. Space Sci. Rev. 11, 827–866. https://doi.org/10.1007/BF00216891

Sagan, C., Khare, B.N., 1979. Tholins: organic chemistry of interstellar grains and gas. Nature 277, 102.

Sandford, S.A., Aléon, J., Alexander, C.M.O., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G.A., Borg, J., Bradley, J.P., Brownlee, D.E., Brucato, J.R., Burchell, M.J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S.J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J.P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G.J., Franchi, I.A., Fries, M., Gilles, M.K., Glavin, D.P., Gounelle, M., Grossemy, F., Jacobsen, C., Keller, L.P., Kilcoyne, A.L.D., Leitner, J., Matrajt, G., Meibom, A., Mennella, V., Mostefaoui, S., Nittler, L.R., Palumbo, M.E., Papanastassiou, D.A., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C.J., Spencer, M.K., Stadermann, F.J., Steele, A., Stephan, T., Tsou, P., Tyliszczak, T., Westphal, A.J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R.N., Zolensky, M.E., 2006. Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. Science 314, 1720. https://doi.org/10.1126/science.1135841

Schläppi B., Altwegg K., Balsiger H., Hässig M., Jäckel A., Wurz P., Fiethe B., Rubin M., Fuselier S. A., Berthelier J. J., De Keyser J., Rème H., Mall U., 2010. Influence of spacecraft outgassing on the exploration of tenuous atmospheres with in situ mass spectrometry. J. Geophys. Res. Space Phys. 115. https://doi.org/10.1029/2010JA015734

Schwehm, G., Schulz, R., 1999. Rosetta Goes to Comet Wirtanen. https://doi.org/10.1023/A:1005231006010

Sciamma-O'Brien, E., Ricketts, C.L., Salama, F., 2014. The Titan Haze Simulation experiment on COSmIC: Probing Titan's atmospheric chemistry at low temperature. Icarus 243, 325–336. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.08.004

Shimma, S., 2012. Miniaturized Mass Spectrometer in Analysis of Greenhouse Gases: The Performance and Possibilities, in: Toyoda, M., Liu, G. (Eds.), Greenhouse Gases. InTech, Rijeka, p. Ch. 11. https://doi.org/10.5772/33815

Smith, D.F., Podgorski, D.C., Rodgers, R.P., Blakney, G.T., Hendrickson, C.L., 2018. 21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh-Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures. Anal. Chem. 90, 2041–2047. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04159

Sommer, H., Thomas, H.A., Hipple, J.A., 1951. The Measurement of e/M by Cyclotron Resonance. Phys. Rev. 82, 697–702. https://doi.org/10.1103/PhysRev.82.697

Stephan, T., 2001. TOF-SIMS in cosmochemistry. https://doi.org/10.1016/S0032-0633(01)00037-X

Stephens, W. E, 1946. A pulsed mass spectrometer with time dispersion. Phys. Rev. 69, 674–674. https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.674

Stern, A., Spencer, J., 2003. New Horizons: The First Reconnaissance Mission to Bodies in the Kuiper Belt. Earth Moon Planets 92, 477–482. https://doi.org/10.1023/B:MOON.0000031962.33024.33

Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J.J., Coll, P., 2006. PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. Planet. Space Sci. 54, 394–404. https://doi.org/10.1016/j.pss.2005.12.012

Tanaka Koichi, Waki Hiroaki, Ido Yutaka, Akita Satoshi, Yoshida Yoshikazu, Yoshida Tamio, Matsuo T., 1988. Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom. 2, 151–153. https://doi.org/10.1002/rcm.1290020802

Taylor, M.G.G.T., Altobelli, N., Buratti, B.J., Choukroun, M., 2017. The Rosetta mission orbiter science overview: the comet phase. Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci. 375. https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0262

Thomson, J.J., 1912. XIX. Further experiments on positive rays. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 24, 209–253. https://doi.org/10.1080/14786440808637325

Thomson, J.J., 1910. LXXXIII. Rays of positive electricity. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 20, 752–767. https://doi.org/10.1080/14786441008636962

Thomson, J.J., 1897. XL. Cathode Rays. Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 44, 293–316. https://doi.org/10.1080/14786449708621070

Toyoda Michisato, Okumura Daisuke, Ishihara Morio, Katakuse Itsuo, 2003. Multi-turn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors. J. Mass Spectrom. 38, 1125–1142. https://doi.org/10.1002/jms.546

Trainer, M.G., Pavlov, A.A., DeWitt, H.L., Jimenez, J.L., McKay, C.P., Toon, O.B., Tolbert, M.A., 2006. Organic haze on Titan and the early Earth. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 103, 18035–18042. https://doi.org/10.1073/pnas.0608561103

Vickerman, J.C., Briggs, D., 2013. Tof-SIMS: materials analysis by mass spectrometry. im publications.

Vuitton, V., Bonnet, J.-Y., Frisari, M., Thissen, R., Quirico, E., Dutuit, O., Schmitt, B., Le Roy, L., Fray, N., Cottin, H., Sciamma-O'Brien, E., Carrasco, N., Szopa, C., 2010. Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins. Faraday Discuss. 147, 495–508. https://doi.org/10.1039/C003758C

Vuitton, V., Yelle, R.V., McEwan, M.J., 2007. Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere. Icarus 191, 722–742. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.06.023

Waite, J.H., Combi, M.R., Ip, W.-H., Cravens, T.E., McNutt, R.L., Kasprzak, W., Yelle, R., Luhmann, J., Niemann, H., Gell, D., Magee, B., Fletcher, G., Lunine, J., Tseng, W.-L., 2006. Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer: Enceladus Plume Composition and Structure. Science 311, 1419. https://doi.org/10.1126/science.1121290

Waite, J.H., Glein, C.R., Perryman, R.S., Teolis, B.D., Magee, B.A., Miller, G., Grimes, J., Perry, M.E., Miller, K.E., Bouquet, A., Lunine, J.I., Brockwell, T., Bolton, S.J., 2017. Cassini finds molecular hydrogen in the Enceladus plume: Evidence for hydrothermal processes. Science 356, 155. https://doi.org/10.1126/science.aai8703

Waite, J.H., Lewis, W.S., Kasprzak, W.T., Anicich, V.G., Block, B.P., Cravens, T.E., Fletcher, G.G., Ip, W.-H., Luhmann, J.G., Mcnutt, R.L., Niemann, H.B., Parejko, J.K., Richards, J.E., Thorpe, R.L., Walter, E.M., Yelle, R.V., 2004. The Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) Investigation. Space Sci. Rev. 114, 113–231. https://doi.org/10.1007/s11214-004-1408-2

Waite, J.H., Niemann, H., Yelle, R.V., Kasprzak, W.T., Cravens, T.E., Luhmann, J.G., McNutt, R.L., Ip, W.-H., Gell, D., De La Haye, V., Müller-Wordag, I., Magee, B., Borggren, N., Ledvina, S., Fletcher, G., Walter, E., Miller, R., Scherer, S., Thorpe, R., Xu, J., Block, B., Arnett, K., 2005. Ion Neutral Mass Spectrometer Results from the First Flyby of Titan. Science 308, 982. https://doi.org/10.1126/science.1110652

Waite, J.H., Young, D.T., Cravens, T.E., Coates, A.J., Crary, F.J., Magee, B., Westlake, J., 2007. The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere. Science 316, 870. https://doi.org/10.1126/science.1139727

Waite Jr, J.H., Lewis, W.S., Magee, B.A., Lunine, J.I., McKinnon, W.B., Glein, C.R., Mousis, O., Young, D.T., Brockwell, T., Westlake, J., Nguyen, M.-J., Teolis, B.D., Niemann, H.B., McNutt Jr, R.L., Perry, M., Ip, W.-H., 2009. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and 40Ar in the plume. Nature 460, 487.

Webster, C.R., Mahaffy, P.R., Atreya, S.K., Flesch, G.J., Mischna, M.A., Meslin, P.-Y., Farley, K.A., Conrad, P.G., Christensen, L.E., Pavlov, A.A., Martín-Torres, J., Zorzano, M.-P., McConnochie, T.H., Owen, T., Eigenbrode, J.L., Glavin, D.P., Steele, A., Malespin, C.A., Archer, P.D., Sutter, B., Coll, P., Freissinet, C., McKay, C.P., Moores, J.E., Schwenzer, S.P., Bridges, J.C., Navarro-Gonzalez, R., Gellert, R., Lemmon, M.T., 2015. Mars methane detection and variability at Gale crater. Science 347, 415. https://doi.org/10.1126/science.1261713

Westlake J. H., Waite J. H., Carrasco N., Richard M., Cravens T., 2014. The role of ion-molecule reactions in the growth of heavy ions in Titan's ionosphere. J. Geophys. Res. Space Phys. 119, 5951–5963. https://doi.org/10.1002/2014JA020208

Wollnik, H., 1990. Time-of-flight mass spectrometers with multiply reflected ion trajectories. https://doi.org/10.1016/0168-1176(90)85127-N

Wright, A., Siegert, M., 2012. A fourth inventory of Antarctic subglacial lakes. Antarct. Sci. 24, 659–664. https://doi.org/10.1017/S095410201200048X

Yamashita, M., Fenn, J.B., 1984. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. J. Phys. Chem. 88, 4451–4459. https://doi.org/10.1021/j150664a002

Young, D.T., Berthelier, J.J., Blanc, M., Burch, J.L., Coates, A.J., Goldstein, R., Grande, M., Hill, T.W., Johnson, R.E., Kelha, V., Mccomas, D.J., Sittler, E.C., Svenes, K.R., Szegö, K., Tanskanen, P., Ahola, K., Anderson, D., Bakshi, S., Baragiola, R.A., Barraclough, B.L., Black, R.K., Bolton, S., Booker, T., Bowman, R., Casey, P., Crary, F.J., Delapp, D., Dirks, G., Eaker, N., Funsten, H., Furman, J.D., Gosling, J.T., Hannula, H., Holmlund, C., Huomo, H., Illiano, J.M., Jensen, P., Johnson, M.A., Linder, D.R., Luntama, T., Maurice, S., Mccabe, K.P., Mursula, K., Narheim, B.T., Nordholt, J.E., Preece, A., Rudzki, J., Ruitberg, A., Smith, K., Szalai, S., Thomsen, M.F., Viherkanto, K., Vilppola, J., Vollmer, T., Wahl, T.E., Wüest, M., Ylikorpi, T., Zinsmeyer, C., 2004. Cassini Plasma Spectrometer Investigation. Space Sci. Rev. 114, 1–112. https://doi.org/10.1007/s11214-004-1406-4

Annexe A- Tableau récapitulatif des classes principales de mission ESA et NASA

	Agence spatiale	Classe	Coût estimé	Spécifités	Missions
Cosmic Vision 2015-2025	esa	Small	50 millions €	Leadership par un état membre possible	CHEOPS (lancement prévu en 2018), SMILE (collaboration ESA/Chine, lancement prévu en 2021)
		Medium	470 millions €	Deux lancements par décade	Solar Orbiter, Euclid, PLATO (lancements prévus entre 2019 et 2025)
		Large	900 millions €	Un lancement par décade	JUICE, Athena, LISA (lancements prévus entre 2020 et 2030)

Remarque : Pour le tableau ci-dessus relatif à L'ESA, la mission JUICE est distinguée des autres car il s'agit de la seule mission s'intégrant dans l'axe d'étude des planètes du Système Solaire.

Signification des acronymes:

CHEOPS : CHaracterising ExOPlanet Satellite;

SMILE : Solar wind Magnetosphere Ionosphere Link Explorer;

PLATO : PLAnetary Transits and Oscillations of stars;

JUICE : JUpiter ICy moons Explorer;

LISA : Laser Interferometer Space Antenna.

Agence spatiale	Classe	Initiation	Coût estimé	Spécifités	Missions
NASA	Discovery	1992	500 millions $	Temps de développement court	12 missions sélectionnées Exemples: Stardust (1999-2011, comète 81P/Wild), Messenger (2004-2015, Mercure), InSight (lancée en mai 2018, Mars)
	New Frontier	2003	1 milliard $	Système de sélection de mission par Appel d'Offre (AO)	Juno (lancée en 2011, Jupiter), New Horizons (lancée en 2006, Pluton et ceinture de Kuiper), OSIRIS-Rex (lancée en 2016, astéroïde/retour d'échantillon)
	Flagship	Début des années 1990	> 1 milliard $	Priorités scientifiques	Voyager (1977), Viking (1975-1982, Mars), Galileo (1989-2003, Jupiter), Cassini (1997-2017, Saturne)

Signification des acronymes:

OSIRIS-REx : Origins-Spectral Interpretation-Resource Identification-Security-Regolith Explorer.

Annexe B- Petite histoire de la spectrométrie de masse – Naissance & concepts de cette technique d'analyse de choix

L'histoire de la spectrométrie de masse commence en 1897, lorsque Sir J. J. Thomson met en évidence l'existence d'une particule plus légère que l'atome d'hydrogène : l'électron (Thomson, 1897). Cette découverte lui vaut le prix Nobel de Physique en " reconnaissance des grands mérites de ses recherches théoriques et expérimentales sur la conductivité de l'électricité des gaz" en 1906. Le dispositif expérimental se nomme alors « spectrographe parabolique ». Il est destiné à l'étude des rayons cathodiques. Quelques années plus tard, il permet les premières mesures de rapport masse sur charge (*m/z*) des ions, notamment par des évolutions de ce dispositif que nous pouvons ainsi considérer comme le premier spectromètre de masse (Thomson, 1912). Ce dernier utilise le champ électrique et le champ magnétique, la trajectoire des ions (produits dans des tubes à décharges) étant plus ou moins courbée selon leur rapport *m/z*. Le premier prix Nobel de Chimie en spectrométrie de masse est quant à lui reçu par Francis Aston, élève de J.J. Thomson, pour sa découverte notamment « des isotopes d'un grand nombre d'éléments non radioactifs ». Le XX^{e} siècle est alors marqué par une série d'inventions (Maher et al., 2015) qui, malgré le fait que certaines ne soient initialement pas dédiées à la spectrométrie de masse, vont contribuer au développement et au perfectionnement de cette méthode d'analyse.

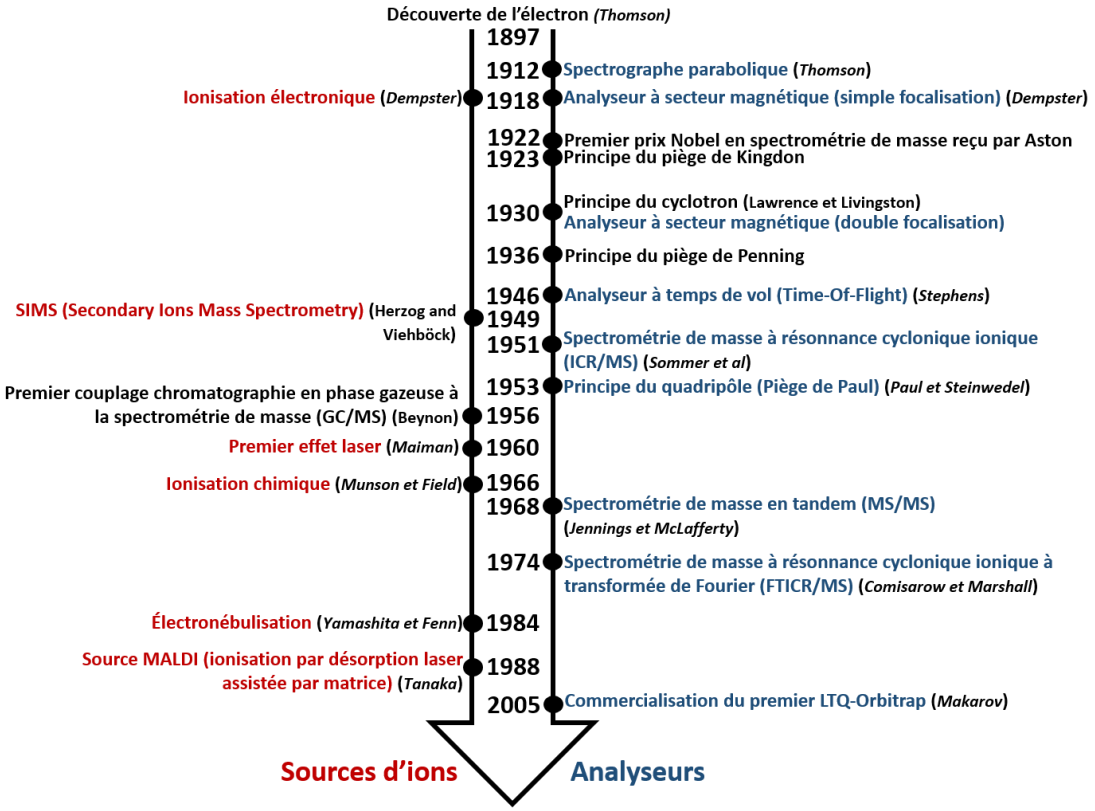


Figure 0-1 : Frise chronologique regroupant les avancées majeures en spectrométrie de masse, en termes de sources d'ion (en rouge, à gauche de la frise) et d'analyseurs en masse (en bleu, à droite de la frise). En noir sont répertoriés des principes sur lesquels reposent le fonctionnement de certains analyseurs en masse. Ces principes n'étaient pas toujours initialement destinés à la spectrométrie de masse. La liste non-exhaustive regroupe les inventions les plus couramment utilisées.

Différentes combinaisons de sources d'ions et d'analyseurs en masse permettent d'obtenir une grande variété de spectromètres de masse. Chacune de ces techniques présente des performances analytiques spécifiques à la combinaison employée, bien que fortement dépendante de l'analyseur utilisé. Au fil du temps, les spectromètres de masse sont devenus de plus en plus puissants et performants. La frise chronologique de la Figure 0-1 illustre une grande partie des différentes inventions ayant fait évoluer cette technique d'analyse. Nous retrouvons, au sommet de la frise, les travaux de Sir J.J. Thompson qui ont initié la spectrométrie de masse. Sur la gauche de la frise (en rouge), les développements des sources d'ions sont indiqués. De la même façon, sur la droite de la frise (en bleu), les développements des types d'analyseurs en masse, ainsi que certains principes sur lesquels ils reposent, sont répertoriés. La liste de ces différentes inventions n'est pas exhaustive mais regroupe les avancées principales et les techniques les plus couramment utilisées et converties notamment pour une application spatiale. Une seule des techniques d'analyse présentée ne possède pas d'équivalent spatial mais sera néanmoins décrite car elle représente encore à ce jour les meilleures performances analytiques d'un spectromètre de masse en laboratoire. Cette technique est aussi étroitement liée aux résultats présentés dans le Chapitre 5. Commençons tout d'abord avec la présentation de certaines sources d'ions, première étape à une analyse en masse.

A-1 Les différentes sources d'ions

Figure 0-2 : Rappel de la structure générale d'un spectromètre de masse. La partie suivante (A1-1) se focalise sur le système d'ionisation situé en amont de l'analyseur en masse.

La plus ancienne source d'ion remonte à 1918. Il s'agit de l'**ionisation électronique** (Dempster, 1918). Cette technique a pour but d'impacter des molécules (en phase gazeuse) à l'aide d'électrons possédant une énergie cinétique donnée de l'ordre de la dizaine d'électrons volt (eV). Les électrons, traversant les molécules, perturbent les liaisons moléculaires, par transfert d'énergie. La production d'un ion moléculaire s'observe, accompagné de sa fragmentation, comme le représente le schéma de la Figure 0-3. Cette méthode d'ionisation n'est pas une ionisation dite « douce » et produit ainsi des fragments renseignant sur la structure moléculaire. L'avantage majeur de cette méthode d'ionisation est sa grande reproductibilité. Les spectres de masses obtenus avec des électrons à une certaine énergie cinétique peuvent ainsi permettre l'identification d'un composé, par sa fragmentation. Les ions détectés sont des ions positifs. Des bases de données regroupant des spectres de masses obtenus avec cette méthode d'ionisation existent, comme par exemple celle du NIST (National Institute of Standards and Technology). Les spectres sont alors considérés comme des standards. Dans le cas du NIST, ils sont obtenus à l'aide d'électrons à environ 70 eV.

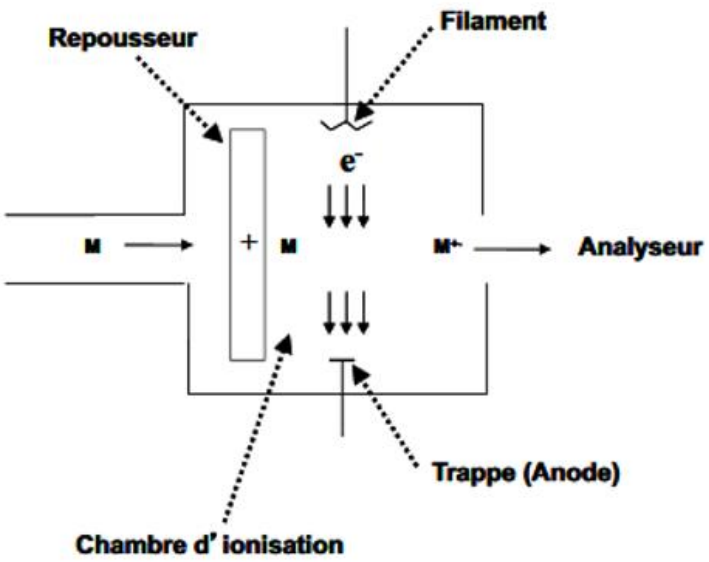


Figure 0-3 : Schéma de principe de la source d'ions par impact électronique (d'après Appareils et méthodes en biochimie et biologie moléculaire, Hainque B., Baudin B., Lefebvre P., Flammarion Médecine-Sciences, 2008)

Quelques années avant l'invention de la source d'ions par impact électronique, Thomson avait déjà fait l'observation que le bombardement d'un échantillon solide par un faisceau d'ions primaires permettait la création d'ions secondaires, spécifiques à l'échantillon en question (Thomson, 1910). Ce n'est cependant qu'en 1949 qu'Herzog et Viehböck, à l'aide d'un dispositif à basse pression, réalisent les premières analyses de surface par cette technique appelée **Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire** et connue sous l'abréviation SIMS (Herzog and Viehböck, 1949). Le faisceau d'ions primaires focalisé vient bombarder la surface de l'échantillon à analyser, comme illustré sur la Figure 0-4 où ces ions primaires sont schématisés par les billes bleues. La densité d'ions constituant le faisceau primaire va définir le mode d'ionisation. On en distingue en effet le mode statique, pour lequel la densité d'ions primaires est inférieure à 10^{13} ions/cm^2 et induisant une ionisation peu destructrice, du mode dynamique (avec une densité d'ions primaires supérieure à 10^{13} ions/cm^2) pour lequel l'ionisation sera destructrice (Vickerman and Briggs, 2013). Le bombardement de la surface va provoquer un transfert d'énergie des ions constituant le faisceau primaire à l'échantillon solide, par des collisions en cascade (également représentées sur le schéma). L'émission de particules dites secondaires qui en résulte se compose d'environ 99% d'espèces neutres et de 1% de particules chargées, positives ou négatives (Stephan, 2001). Les ions secondaires produits sont ensuite envoyés vers l'analyseur en masse.

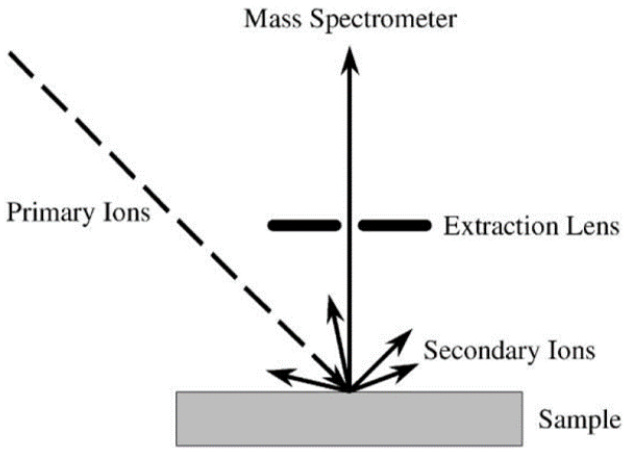


Figure 0-4 : Illustration du principe de la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometer), tirée de Stephan, 2001.

C'est en 1917 qu'Einstein établit le concept d'émission stimulée selon lequel un atome peut émettre deux photons lorsqu'il se désexcite sous l'influence d'un seul photon incident. Cette notion est la base du fonctionnement LASER (acronyme pour Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, bien que le terme « **laser** » fasse désormais partie du langage courant). Un laser permet l'émission d'un rayonnement cohérent et monochromatique. Le système se compose d'une cavité résonante contenant le milieu amplificateur (où s'effectuent les émissions stimulées en cascade), bornée par deux miroirs (un totalement et un partiellement réfléchissant) et d'un système de pompage, comme illustré sur la Figure 0-5. Le rayonnement produit peut présenter des longueurs d'ondes appartenant aux domaines IR, visible et UV. Bien que des travaux antérieurs aient été entrepris, la naissance officielle du laser date de l'année 1960. Maiman obtient en effet le premier effet laser en utilisant un cristal de rubis dans le milieu amplificateur (Maiman, 1960). Il s'agit d'un fonctionnement impulsionnel et la longueur d'onde optique est de 694,3 nm. Il est amusant de noter que le développement des lasers ne s'est pas fait dans un but précis. Pierre Aigrain (scientifique français) a notamment dit : « Nous avons l'habitude d'avoir un problème et de chercher une solution. Dans le cas du laser, nous avons déjà la solution et nous cherchons le problème ». La technique laser a par la suite trouvée de nombreuses applications tant médicales, qu'en tant qu'outil de précision (découpe de métaux, stockage d'information etc.) mais aussi dans diverses techniques analytiques telle que la spectrométrie de masse. La famille des divers lasers existants est très grande et ne sera pas détaillée ici. Ils se classent notamment en fonction de la nature du milieu amplificateur utilisé (solide, liquide ou gazeux) ainsi que par la durée de leurs impulsions (continu ou régime impulsionnel). Ce qui nous intéresse ici est la capacité d'un faisceau laser à produire des ions, analysés par la suite par un analyseur en masse. L'avantage de cette technique d'ionisation par rapport à d'autres déjà utilisées en spectrométrie de masse est le fait d'être une technique de surface : en effet, les composés sont directement déposés sur une surface où s'effectue l'ionisation (sans besoin de phase gaz ni de séparation chromatographique préalable). Cette ionisation peut s'effectuer selon deux régimes principaux : par **désorption** et par **ablation**. Par définition, la désorption provoque l'émission d'ions par rupture de liaisons avec une surface dite adsorbante, une vaporisation de type fonction Arrhénius (John C. Miller and Richard F. Haglund, 1998). Ce régime d'ionisation est doux et va favoriser la formation d'ions protonés et d'adduits. L'ablation correspond à une perte visible de matière et, à l'inverse de la désorption, n'est pas considérée comme une ionisation douce. Elle permet la production de nombreux fragments, à l'image de l'impact électronique. Le centre de l'impact laser produit une forte élévation de la température induisant la formation d'un plasma. Au sein de ce plasma, des électrons, des anions

et des cations se mélangent. L'interaction laser-matière est difficile à caractériser mais elle est notamment dépendante de la nature (tant chimique que sa texture) de l'échantillon à ioniser mais également de la fluence du faisceau laser. La fluence (le rapport de l'énergie par la surface ionisée) détermine le régime laser : une forte fluence (> 10 J/cm^2 et au-delà) indique un régime ablatif ; une fluence plus faible (< 1 J/cm^2) tend vers un régime de désorption. La frontière entre les deux régimes est compliquée à borner et l'on parle souvent d'un régime intermédiaire entre désorption et ablation.

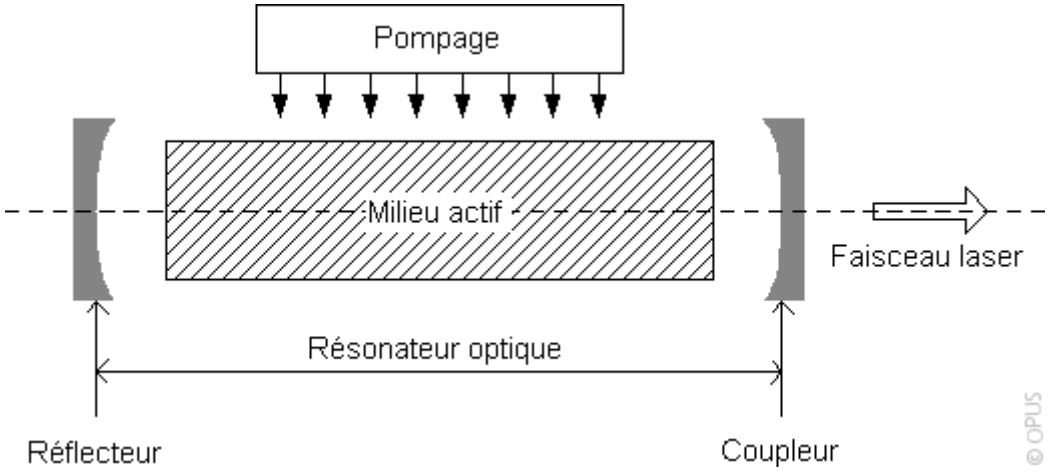


Figure 0-5 : Schéma des constituants principaux d'un LASER : la cavité contenant le milieu actif, appelée également résonateur optique ; les miroirs totalement et partiellement réfléchissants (respectivement le réflecteur et le coupleur) et le système de pompage.
(Crédit :http://lamh.gmc.ulaval.ca/opus/physique534/optique/laser08.shtml)

En 1966, une autre méthode d'ionisation fait son apparition : l'**ionisation chimique** (Munson and Field, 1966). Cette méthode utilise une première étape d'impact électronique afin d'ioniser un gaz neutre, qui permet ensuite l'ionisation des composés d'intérêt, par des interactions telles que l'ajout de proton, l'échange de charges ou la formation d'adduits. Cette méthode est donc une ionisation douce car les interactions entre gaz ionisé et composés d'intérêt protègent ces derniers contre l'impact électronique. La fragmentation est ainsi minime et l'étude se centre particulièrement sur l'ion moléculaire. Cet effet est particulièrement visible sur la comparaison des spectres de masse proposée en Figure 0-6. Les deux spectres concernent une molécule de formule brute $C_{11}H_{20}O_3$. Le spectre du haut est obtenu par impact électronique. L'ion moléculaire parent présent à *m/z* nominal 200 n'est pas visible. En revanche, une forte fragmentation est observée. Sur le spectre du bas, obtenu par ionisation chimique, l'ion moléculaire parent protoné s'observe à *m/z* nominal 201, avec un nombre de fragment bien plus faible. La production d'ions négatifs peut être possible, en fonction des composés étudiés. L'ionisation chimique est une des seules sources d'ions pouvant fonctionner également à pression atmosphérique. Elle est alors appelé APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization).

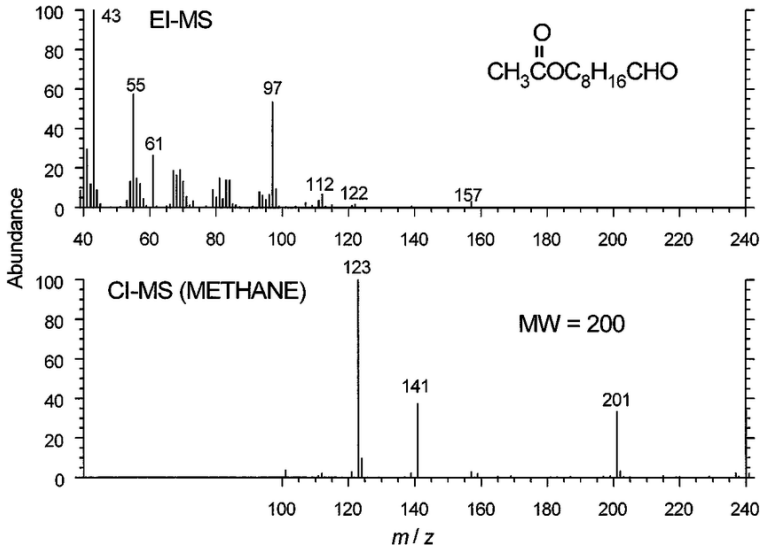


Figure 0-6 : Comparaison de deux spectres de masse obtenus par deux techniques d'ionisation différentes : impact électronique (spectre du haut) et ionisation chimique (spectre du bas). Les deux spectres portent sur l'étude d'un même composé et permet d'illustrer les différences d'ions produits par ces deux type d'ionisation (crédit : Cossé et al., 2002).

En 1984, la source **électro spray** (ESI) est inventée (Yamashita and Fenn, 1984). L'échantillon d'intérêt est dilué dans un solvant adéquat, les ions sont ainsi formés à partir de la phase aqueuse. Cette méthode représente à nouveau une ionisation douce. Elle permet de conserver certaines liaisons fragiles et de ne pas produire d'ions fragments. Le principe de cette source d'ions est illustré en Figure 0-7. L'échantillon en solution est introduit dans un capillaire. Une différence de potentiel entre la sortie du capillaire et une contre électrode s'observe, à pression atmosphérique, provoquant un champ électrostatique. Celui-ci est à l'origine d'une accumulation de charges dans le liquide, à la sortie du capillaire. Lorsque cette accumulation devient trop forte, on observe la formation d'un cône de Taylor après lequel des gouttelettes chargées puis des microgouttelettes sont produites et dirigées vers la contre électrode, en fonction du signe de la polarité appliquée. Les particules chargées traversent alors une zone de transfert débouchant sur une zone à pression plus basse. A la sortie de cette zone de transfert, les ions encore solvatés subissent une désolvatation sous l'application d'une nouvelle différence de potentiel entre la sortie de la zone de transfert et la première électrode de l'optique ionique, couplé à la baisse de pression induisant des collisions plus énergétiques. Les ions sont alors prêt à être envoyés ers l'analyseur, à l'aide de l'optique ionique les accélérant et les focalisant vers l'entrée de l'analyseur. La production d'ions multichargés est un des avantages de cette technique.

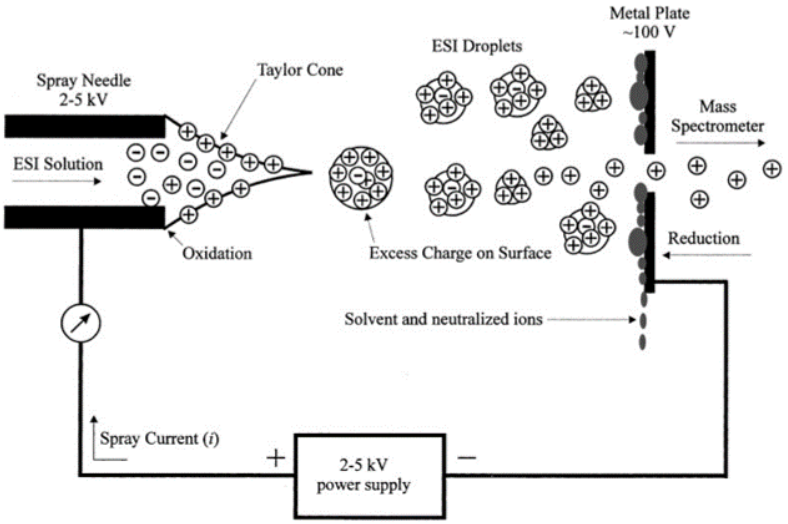


Figure 0-7 : Schéma de principe de la source d'ionisation par électro nébulisation tiré de Cech and Enke, 2002.

Enfin, la méthode **MALDI** (Matrix-Assisted Laser Desorption Ionisation) est développée en 1987 (Karas et al., 1987). Cette technique a été inventée afin d'étudier des molécules non-volatiles, dans le but de tendre vers l'étude de protéines (Karas and Hillenkamp, 1988; Tanaka Koichi et al., 1988). L'échantillon d'intérêt, en solution, est associé à une matrice (par mélange ou par dépôts successifs de gouttelettes provenant de la matrice et de l'échantillon). Ces matrices sont nombreuses, il s'agit de molécules cristallisées. Le choix de la matrice, ainsi que la concentration à utiliser, va essentiellement dépendre de la nature du composé à étudier. Il faut également que la matrice présente une bonne absorption de la longueur d'onde du laser. En effet, l'ionisation s'effectue par un faisceau laser. Néanmoins, les photons sont essentiellement absorbés par les molécules de la matrice, protégeant ainsi les molécules d'intérêt d'une ionisation destructrice du faisceau laser (Figure 0-8). Cette méthode peut alors être considérée comme une méthode douce favorisant la production d'un grand nombre de type d'ions.

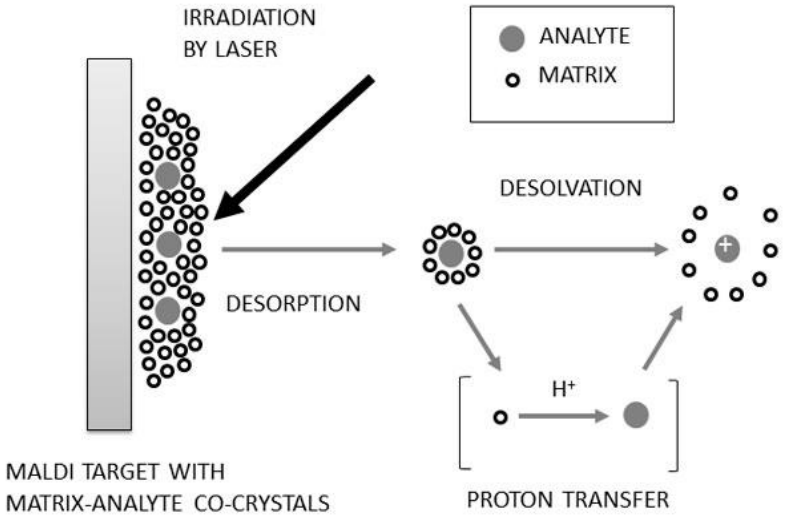


Figure 0-8 : Illustration de la production d'ions par la méthode MALDI (adaptée de E. de Hoffmann and V. Stroobant, "Ion sources", Mass Spectrometry Principles and Applications. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 33–39 (2007)).

A-2 Des analyseurs en masse reposant sur des principes différents

Figure 0-9 : Rappel de la structure générale d'un spectromètre de masse. La partie suivante (A1-2) se concentre sur les techniques d'analyses en masse des ions produits par les différents systèmes d'ionisation décrits dans la partie précédente.

Dans le Chapitre 1, nous avons introduit les différentes méthodes de séparation des ions, aboutissant chacune à l'identification des rapports *m/z* de ces particules chargées analysées : l'énergie cinétique, la cohérence de la trajectoire, la fréquence orbitale d'oscillation ou encore la vitesse. Les différentes techniques d'analyse en masse décrites dans cette partie sont présentées de façon chronologique, selon leur date d'invention.

L'analyseur à **secteur magnétique simple focalisation** est développé par Dempster en 1918 (Dempster, 1918). Un champ magnétique est appliqué aux particules chargées qui, de ce fait, subissent la force de Lorentz (Marshall, 1985) induisant une courbure de leur trajectoire. Le rayon de courbure est appelé rayon cyclotron. Il dépend du champ appliqué, de la vitesse initiale des particules et de leur rapport *m/z*. Les ions, suivant les lignes de champ magnétique, sont stoppés sur un détecteur. La position sur le détecteur identifie le rapport *m/z* de la particule chargée. Une illustration de ce principe est présentée en Figure 0-10.

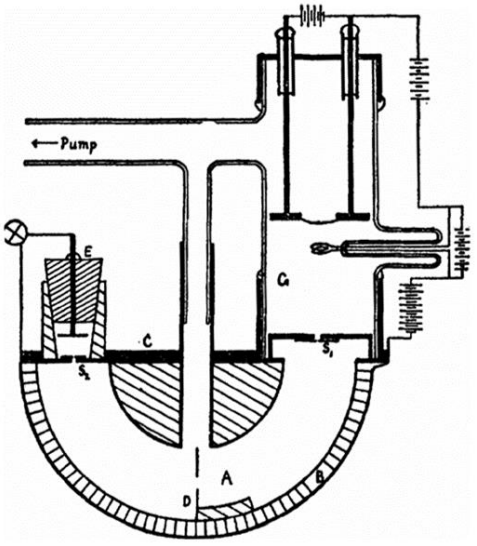


Figure 0-10 : Schéma de principe de l'analyseur en masse secteur magnétique simple focalisation tiré de Dempster, 1918.

Dans les années 1930, un analyseur à secteur magnétique est combiné à un analyseur à secteur électrique pour former un analyseur à **secteur magnétique double focalisation** (Mattauch and Herzog, 1934). Ce dispositif corrige la dispersion des ions en direction et vitesse initiale (les deux analyseurs sont situés l'un à la suite de l'autre). Cette correction permet d'améliorer la résolution en masse. D'un point de vue « performances analytiques », l'analyseur à secteur magnétique permet l'étude d'une large gamme de masse mais également des analyses quantitatives.

En 1946, une nouvelle technique d'analyse est inventée. Il s'agit de l'analyseur à **temps de vol** (Time-Of-Flight souvent abrégé par l'acronyme TOF), où les ions sont séparés cette fois-ci par leur temps d'arrivée à un détecteur (Cameron and Eggers, 1948; Stephens, 1946) . Les ions parcourent en effet une distance égale, dans un tube sous vide après que la même énergie cinétique leur a été donnée. Dans un champ électrique donné, l'accélération des particules (donc leur vitesse finale) dépend du rapport *m/z*. Les ions arrivent ainsi au détecteur après un « temps de vol » fonction de leur rapport *m/z*. Cette méthode rapide, dont le principe initial est schématisé en Figure 0-11, a été grandement améliorée depuis son invention. En effet, si les performances analytiques du TOF sont faibles, certaines évolutions comme le RTOF (Reflectron-TOF, Mamyrin et al., 1973) ou le QTOF (Quadripole-TOF, Morris Howard R. et al., 1996) ont permis d'accroitre ses performances, notamment du point de vue de sa résolution en masse. Cette technique permet une bonne précision en masse et la détection d'ions positifs comme négatifs.

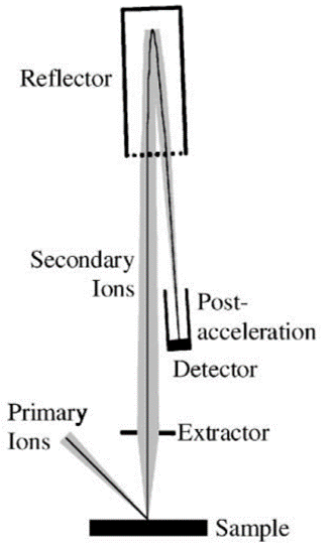


Figure 0-11 : Schéma de principe de l'analyseur en masse à temps de vol tiré de Stephan, 2001.

La spectrométrie de masse à **résonance cyclonique ionique** (ICR) fait son apparition en 1951 (Sommer et al., 1951). Elle est basée sur le principe de la résonance cyclotronique, datant de 1929, et sur le principe du piège à ions de Penning, inventé en 1936 (Penning, 1936). En 1974, cette technique est associée à un traitement mathématique par Transformée de Fourier (FT), prenant alors le nom de FT-ICR (Comisarow and Marshall, 1974). Cette technique se définit comme un piège ionique, utilisant le champ magnétique, dans lequel les ions adoptent un mouvement cyclotronique (tel que décrit pour

l'analyseur à secteur magnétique) dû à la force de Lorentz. La superposition d'un champ électrique permet le piégeage des ions dans la cellule, par un puits de potentiel. Ce champ électrique induit une certaine dérive de la trajectoire des ions, appelée mouvement magnétron (Amster, 1996). Il en résulte une baisse de la fréquence cyclotronique sur laquelle se base la mesure du courant induit. Le paquet d'ions piégés étant dans un mouvement incohérent pour être détecté, une excitation résonante est nécessaire comme illustré sur la Figure 0-12. Cette technique présente une excellente résolution, précision en masse ainsi qu'une gamme dynamique encore à ce jour inégalées par d'autres techniques de spectrométrie de masse en laboratoire, avec plus de 20 000 000 de résolution obtenus sur la réserpine à *m/z* nominal 608 (Nikolaev et al., 2011; Smith et al., 2018). Elle permet également l'analyse d'ions positifs et négatifs.

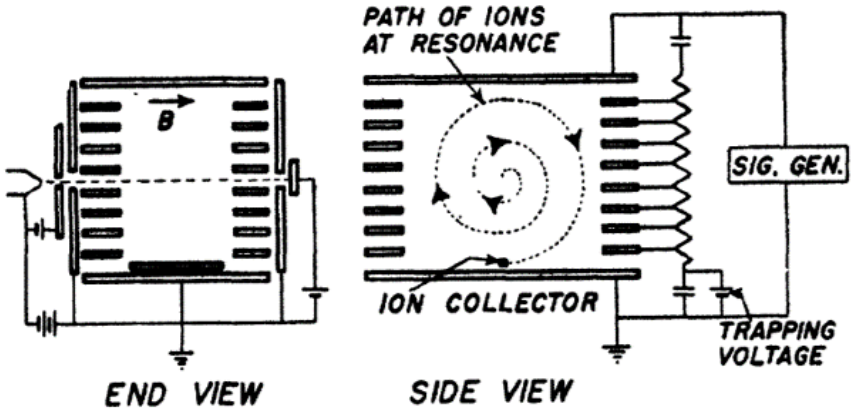


Figure 0-12 : Schéma d'une cellule ICR et de la trajectoire des ions au sein de la cellule, tiré de Sommer et al., 1951.

Le principe du **quadripôle** est énoncé par Paul en 1953 (Paul and Steinwedel, 1953). Comme présenté en Figure 0-13, le dispositif initial du quadripôle se compose de quatre électrodes, cylindriques et parallèles entre elles. Des courants spécifiques sont appliqués sur ces électrodes, définissant un champ électrostatique quadripolaire où les ions adoptent des trajectoires dépendantes de leur rapport *m/z*. Ainsi, seuls les ions ayant un rapport *m/z* donné suivent une trajectoire les menant à la sortie du quadripôle. Les autres ions, présentant un rapport *m/z* différent, se déchargent suite à une collision avec l'une des électrodes. Le mouvement des ions au sein du quadripôle est basé sur les propriétés des solutions de l'équation de Mathieu. Cette technique fonctionne à l'image d'un filtre, en fonction de la trajectoire des ions, selon leur rapport *m/z*. Paul et Steinwedel déposent le brevet de ce spectromètre de masse quadripolaire (QMS pour Quadrupole Mass Spectrometer) en 1956. Ils y définissent également une autre configuration, basée sur le même principe : le **piège ionique quadripolaire** (QIT pour Quadrupole Ion Trap), pour lequel les électrodes sont différentes. Ce piège se compose en effet de deux électrodes dites « chapeau », à ses deux extrémités, et d'une électrode centrale circulaire, située entre les deux électrodes chapeaux. Le courant continu appliqué à l'électrode circulaire et le courant alternatif appliqué aux électrodes chapeaux définissent un champ électrique en trois-dimension. Les ions capturés évoluent ainsi le long de ces lignes de champ et leur mouvement est à nouveau gouverné par l'équation de Mathieu.

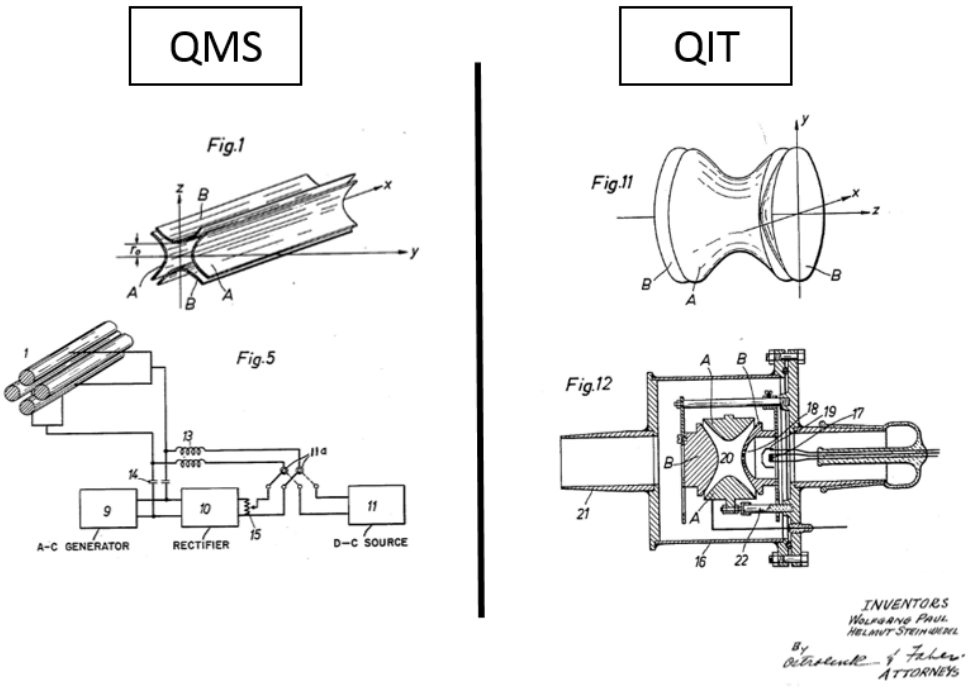


Figure 0-13 : Schéma d'un analyseur en masse de type quadripôle (QMS) ainsi que d'un piège ionique quadripolaire (QIT). Ces schémas sont tirés et adaptés du brevet déposé par Paul et Steinwedel en 1956.

Le couplage d'un QMS avec un chromatographe en phase gazeuse est devenu une configuration couramment utilisée et initiée en 1956 (Beynon, 1956). La chromatographie est une technique de séparation des espèces chimiques d'un mélange, généralement en phase gazeuse. Le mélange est introduit dans une colonne chromatographique et les molécules circulent sur toute la longueur de la colonne par un gaz dit porteur. Une substance active se trouve à l'intérieur même de la colonne. Ainsi, les molécules constituant le mélange réagissent avec cette substance et se séparent lors de leur transport dans la colonne. Ressortant de la colonne à des temps différents, nous pouvons parler d'une séparation en temps. Le QMS présentant une vitesse d'analyse assez rapide est souvent utilisé comme analyseur en masse des espèces sortant du GC, après leur ionisation.

Une autre application employant couramment le QMS et le QIT est la **spectrométrie de masse « en tandem ».** Cette façon de procéder est souvent abrégée par le terme MS/MS. Un couplage de deux (ou plusieurs) analyseurs en masse est en effet utilisé afin d'accroitre les performances analytiques d'un spectromètre de masse, pour sélectionner une gamme de masse plus réduite ou encore pour permettre le passage des ions entre des zones à haute pression et des zones à basse pression. Le quadripôle fait ainsi régulièrement partie de ce type de couplage, où il est situé en amont, agissant tel un filtre. En effet, l'utilisation d'un premier analyseur en masse permet la sélection d'ions à un rapport *m/z* particulier et le quadripôle est parfaitement adapté pour ce rôle. Suite à la sélection, une cellule de collision (CID pour Collision Induced Dissociation) est généralement employée pour permettre la fragmentation de ces ions. Les fragments ainsi produits sont analysés par un deuxième analyseur en masse. Les analyseurs peuvent être identiques. Nous pouvons citer l'exemple du triple quadripôle. Les deux analyseurs peuvent aussi être différents et l'on parle alors de spectromètre de masse hybride.

Une configuration très utilisée et déjà citée dans le paragraphe relatif aux analyseurs à temps de vol est le QTOF, associant un quadripôle à un analyseur à temps de vol.

L'**Orbitrap** se classe dans la catégorie des pièges ioniques, où l'on retrouve également le piège ionique quadripolaire, le piège ionique linéaire et la cellule ICR. Son principe initial, énoncé par Kingdon, remonte à 1923 (Kingdon, 1923)mais le premier Orbitrap commercialisé date de 2005 grâce aux travaux d'A. Makarov (Makarov, 2000). L'historique et le principe de ce piège font l'objet du Chapitre 2, cette technique étant celle utilisée dans le cadre du développement du CosmOrbitrap.

La diversité des sources d'ions et des analyseurs en masse ont permis le développement d'un grand nombre de spectromètres de masse. Ceux-ci sont présents dans de nombreuses applications tant médicales qu'environnementales ainsi que dans plusieurs domaines de la biologie tels que la protéomique, la métabolomique ou encore l'anti-dopage. Cette technique est rapidement apparue comme indispensable pour la caractérisation des environnements extraterrestres et les divers spectromètres de masse utilisés en laboratoire deviennent alors des instruments incontournables pour l'exploration spatiale.

Il est à noter que les articles cités dans cette Annexe sont référencés dans la bibliographie

Annexe C- Organisation du consortium CosmOrbitrap et du comité de pilotage

Membres de l'équipe scientifique (Comité Scientifique (CSO) + chercheurs/jeunes chercheurs associés)

NOM	Remarque
Christelle BRIOIS (Présidence)	Présidence du CSO
Nathalie CARRASCO	Membre du CSO
Hervé COTTIN	Membre du CSO
Cécile ENGRAND	Membre du CSO
Nicolas FRAY	Entré dans le consortium en mars 2017, en remplacement de Patrice COLL.
Alexandre KUKUI	Membre du CSO
Jean-Pierre LEBRETON	Membre du CSO
François-Régis ORTHOUS-DAUNAY	Membre du CSO
Laura SELLIEZ	Doctorante CNES/Région centre, début de thèse au 01/10/2015
Cyril SZOPA	Membre du CSO
Roland THISSEN	Membre du CSO, départ du consortium le 1er septembre 2017
Véronique VUITTON	Membre du CSO

Membres de l'équipe technique (Comité technique (CTO) + ingénieurs associés)

NOM	Remarque
Gilles CHALUMEAU	Bureau d'étude mécanique
Fabrice COLIN	Présidence CTO depuis le CoPil de juin 2016.
Bertrand GAUBICHER	Ingénierie ou expertise métier, début des travaux sur proto en juin 2016
Noël GRAND	Membre CTO
Jean-Pierre LEBRETON	Conseil CSO/CTO
Hayet SOUFFI	R&T Acquisition/Traitements (Cartes électroniques), PA.
Laurent THIRKELL	Membre CTO
Germain VENGEONS	Techno/routage et cablage cartes proto
Thierry VINCENT	Usinage
Sébastien RUOCCO	Responsable technique R&T Acquisition/Traitements. Membre CTO depuis juin 2016

LPC2E	LATMOS	LISA	CSNSM	IPAG

Membres de l'équipe de co-pilotage et externes au consortium CosmOrbitrap

Nom
Pierre KERN (Futur directeur adjoint technique de l'INSU)
Philippe KECKHUT (Directeur LATMOS)
Laurent LAPAUW (Directeur technique LATMOS)
Patrice COLL (Directeur du LISA)
Domique DELCOURT (Futur directeur du LPC2E)
Dominique LAGOUTTE (Directeur technique LPC2E)
Jean DUPRAT (Directeur adjoint CSNSM)
François-Xavier DESERT (Directeur IPAG)
Pascale Chazalnoël (Responsable R&T Exobiologie)
Frédéric COURTADE (Responsable programmes R&T Planetologie)
Francis ROCARD (Thématicien CNES Planétologie)
Pierre-Gilles TIZIEN (Responsable de l'objectif R&T Sciences de l'Univers et
Michel VISO (Thématicien CNES Exobiologie)

LPC2E	LATMOS	LISA	CSNSM	IPAG	CNES	INSU

Annexe D- Article Arevalo et al., 2018 en cours de publication dans le journal *Rapid Communications in Mass Spectrometry*

L'article présenté dans cette Annexe se trouvait en cours de révision par le journal *Rapid Communications in Mass Spectrometry* lors du rendu de la version provisoire de ce manuscrit. Il est à noter que la reproduction de l'intégralité de l'article dans ce manuscrit a été autorisée par le Dr R. Arevalo, premier auteur de ce papier. L'article en version finale est référencé dans la bibliographie (Arevalo Jr et al., 2018).

A manuscript submitted to the journal: Rapid Communications in Mass Spectrometry

Full Title:

An Orbitrap-based laser desorption/ablation mass spectrometer designed for spaceflight

Short Title:

A laser desorption/ablation Orbitrap mass spectrometer for spaceflight

Authors and Affiliations:

Ricardo Arevalo Jr.[1*], Laura Selliez[2,3], Christelle Briois[2], Nathalie Carrasco[3], Laurent Thirkell[2], Barnabé Cherville[2], Fabrice Colin[2], Bertrand Gaubicher[2], Benjamin Farcy[1], Xiang Li[4], and Alexander Makarov[5]

[1] Department of Geology, University of Maryland, College Park, MD, USA 20742

[2] Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace (LPC2E), UMR 7328 du CNRS, 45071 Orléans, FR

[3] Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales (LATMOS), 78280 Guyancourt, FR

[4] Center for Space Science & Technology, University of Maryland, Baltimore County, Baltimore, MD, USA 21250

[5] Thermo Fisher Scientific GmbH, 28199 Bremen, DE

***Corresponding Author:**

Ricardo Arevalo Jr.

Department of Geology

Office: CHEM 1217A

University of Maryland

College Park, MD 20742

Phone: (301) 405-5352

Fax: (301) 405-3597

rarevalo@umd.edu

Compound Abstract:

RATIONALE: The investigation of cryogenic planetary environments as potential harbors for extant life and/or contemporary sites of organic synthesis represents an emerging focal point in planetary exploration. Next generation instruments need to be capable of unambiguously determining elemental and/or molecular stoichiometry via highly accurate mass measurements and the separation of isobaric interferences.

METHODS: An Orbitrap™ analyzer adapted for spaceflight (referred to as the *CosmOrbitrap*), coupled with a commercial pulsed UV laser source (266 nm), is shown to successfully characterize a variety of planetary analog samples via ultrahigh resolution laser desorption/ablation mass spectrometry. The materials analyzed in this study include: jarosite (a hydrous sulfate detected on Mars); magnesium sulfate (a potential component of the subsurface ocean on Europa); uracil (a nucleobase of RNA); and a variety of amino acids.

RESULTS: The instrument configuration tested here enables: measurement of major elements and organic molecules with ultrahigh mass resolution ($m/\Delta m \geq 120{,}000$, FWHM); quantification of isotopic abundances with <1.0% (2σ) precision; and, identification of highly accurate masses within 3.2 ppm of absolute values. The analysis of a residue of a dilute solution of amino acids demonstrates the capacity to detect twelve amino acids in positive ion mode at concentrations as low as ≤1 pmol/mm^2 while maintaining mass resolution and accuracy requirements.

CONCLUSIONS: The *CosmOrbitrap* mass analyzer is highly sensitive and delivers mass resolution/accuracy unmatched by any instrument sent into orbit or launched into deep space. This prototype instrument, which maps to a spaceflight implementation, represents a mission-enabling technology capable of advancing planetary exploration for decades to come.

INTRODUCTION

Organics in Cryogenic Environments

Understanding the origin, distribution, and processing history of organic compounds in cryogenic planetary environments is one of the most compelling future directions in solar system research. Such organics are structurally and functionally diverse, despite their low temperature origins, and are thus thought to constitute an enabling prebiotic inventory for the synthesis of more complex macromolecular organics, and ultimately the potential emergence of life. Top priority planetary science goals for the coming decades will require detailed *in situ* studies of surface and subsurface composition to unambiguously identify elemental and molecular constituents of complex, multicomponent mixtures of organics preserved within icy geological matrices. These planned investigations will further our understanding of primordial sources of prebiotic organic compounds, viable sites of progressive organic polymerization, and specific abiotic versus biotic pathways that enable the construction of functional/active macromolecular networks.

Recent missions to asteroids (*e.g.*, Dawn[1,2]), comets (*e.g.*, Rosetta[3,4]), and various ocean worlds in the Jovian system (*e.g.*, Galileo[5,6]) and Saturnian system (*e.g.*, Cassini-Huygens[7,8]), have indicated that these solar system bodies may serve as prospective refuges for primordial organic matter and/or sites of organic synthesis due to: i) the availability of carbon-rich starting materials, including prebiotic organic compounds in many environments; ii) water ice and putative physicochemical interfaces between aqueous reservoirs and silicate systems; and, iii) active sources of energy, such as hydrothermal activity, ultraviolet radiation, electrical discharges, cryovolcanism, and/or impacts. The plausibility of these sites as potential harbors for extinct and/or extant life signatures has been supported by both spaceborne and laboratory investigations.

The *in situ* detection of hydrated minerals, surface morphologies indicative of volatile outgassing, and local exposures of organic materials on the asteroids Vesta[9-12] and Ceres[1,2,13-15], coupled with laboratory analyses of nucleobases[16-20] and non-racemic amino acids[21-23] found in chondritic meteorites, point to asteroids as prospective shelters for prebiotic and macromolecular organic compounds. Samples of comet 81P/Wild 2 returned to Earth via the Stardust mission, and *in situ* analysis of the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, suggest amino acids of extraterrestrial origin may be prevalent on cometary bodies, too[24,25]. Measurements of the Titan atmosphere enabled by the Voyager 1 flyby, Cassini orbiter, and Huygens probe indicate a substantial inventory of organic molecules, including a host of complex hydrocarbons, nitriles, and solid organic aerosols[8,26-29]. Finally, plumes observed jetting from Europa and Enceladus point to subsurface liquid water reservoirs that contain simple hydrocarbons (up to C_5) and complex macromolecular organic materials (molecular masses up to > 200 Da), as well as nitrogen and chemical sources of energy[30-34].

Organic matter detected on these planetary bodies may have been derived from one or more of the following mechanisms: the infall of carbon-rich small bodies; abiotic processes such as Fisher-Tropsch reactions or Strecker synthesis; Titan-like photochemical haze incorporation; or geological activity, such as water–rock interactions, thermogenesis, and/or biogeochemistry. Consequently, our understanding of the origin of such organics, including endogenous versus exogenous sourcing and biotic versus abiotic processing, remains incomplete. Fortunately, cryogenic systems represent ideal preservational environments for ancient and/or contemporary

macromolecular organics, biominerals, and morphological structures indicative of progressive molecular polymerization and the potential emergence of microbial life. Ocean worlds have thus been identified by NASA[35,36], the Outer Planetary Assessment Group[37], and the House Appropriations Committee[38] as high priority targets for near-term exploration.

In order to improve our understanding of potentially habitable cryogenic environments, which may serve as sites of progressive organic synthesis and/or sanctuaries for biosignatures reflecting microbial activity (should life ultimately emerge), future missions need to enable comprehensive, *in situ* compositional analysis of surface, subsurface, and plume-derived materials from the various planetary bodies described above. Critical investigations needed in the coming decade include: the search for and unambiguous identification of amino acids, nucleobases, and other prebiotic organic molecules; accurate determinations of elemental and molecular abundance patterns; precise isotopic measurements of C, N, and other elements essential to life; and, (semi)quantitative mineralogy for geological context, including the detection of potential biominerals.

Mass Spectrometry and Isobaric Interferences

In laboratory settings, mass spectrometry techniques are routinely applied to assay the organic content of solid, liquid, and gaseous sample materials, particularly in the realms of: proteomics; pharmaceutical medicine; forensic science; structural biology; energy and biofuels; environmental studies; and, astrobiology. However, the unambiguous identification of complex organic molecules requires the differentiation of competing isobaric species characterized by the same nominal mass-to-charge ratio (or *m/z*). In order to isolate potential isobars, thereby allowing for the detection and quantitation of targeted organic signals, commercial instruments offer a number of advanced capabilities and/or hardware upgrades.

Many systems are equipped with a gas or liquid chromatograph that can physically separate the different components of a mixture by passing the analyte through a stationary phase prior to introduction into the mass analyzer. Mass spectrometers that support tandem mass spectrometry, or MS/MS, rely on multiple analytical steps (and sometimes the combination of two analyzers in a single system) to selectively ionize a targeted compound, isolate precursor, decompose those ions via interactions with incident photons or gas, and finally analyze the product ions via traditional mass-selective detection. Laser-based resonance ionization mass spectrometers, such as those under development for planetary geochronology investigations[39], can selectively ionize specific elements, but require multiple laser systems with highly stable wavelength emissions. Other sensors enable the discrimination of isobaric interferences through high mass resolving powers, defined as the instrument's capacity to distinguish two adjacent mass peaks with only slightly different exact masses (Δm) but equal intensities; the mass resolving power of an instrument is commonly annotated as $m/\Delta m$ at a stated peak height (*e.g.*, FWHM, or Full Width Half Maximum).

Of these options, high mass resolution is the only capability that can distinguish competing isobaric interferences without depending on additional subsystems (*e.g.*, a gas or liquid chromatograph, or multiple mass analyzers or lasers) and/or multiple stages of analysis. However, the mass resolving power required for any specific application needs to be considered. For example, the volatile gases CO and N_2 share a common nominal mass of 28 Da

but their exact monoisotopic masses are separated by 11 mDa (or 400 ppm), thus requiring a mass resolving power of $m/\Delta m \geq 2{,}500$ (FWHM) to quantitatively isolate these mass peaks.

The differentiation of overlapping organic signals can be even more challenging, especially at higher masses due to a greater number of possible permutations of the life essential elements CHNOPS and isotopologues. For example, leucine ($C_6H_{13}NO_2$, an α-amino acid used in the biosynthesis of proteins), hydroxyproline ($C_5H_9NO_3$, hydroxylation product of the α-amino acid proline), and creatine ($C_4H_9N_3O_2$, a nitrogenous organic acid synthesized from α-amino acids glycine and arginine) all share a common nominal mass (131 Da), requiring a mass resolving power of $m/\Delta m \geq 39{,}000$ to distinguish each compound. At even higher molecular weights, the METLIN metabolite mass spectral database[40] may be used to elucidate common isobaric interferences. For instance, the database has cataloged 19 competing isobars (not including alkali metal adducts or structural isomers) within 20 ppm of mass 245.08 Da, coinciding with the mass of protonated uridine (a ribonucleoside) and requiring $m/\Delta m > 100{,}000$ to discriminate all compounds. Distinguishing inorganic species, including atomic and molecular signals, requires ultrahigh mass resolution in many cases, too; mass resolving powers of $m/\Delta m > 65{,}000$ and $m/\Delta m > 74{,}000$ are required to distinguish moderately volatile ^{70}Zn (0.6% isotopic abundance) from ^{70}Ge (20.4%), and more refractory ^{54}Cr (2.4%) from ^{54}Fe (5.8%), respectively.

In situ Mass Spectrometry for Planetary Exploration

Since the Pioneer Venus Program in the mid-1970's, quadrupole mass spectrometers (QMS) have served as our primary means to explore the compositions of objects from the inner and outer reaches of the solar system, including Venus, the Moon (LADEE), Mars (MSL and MAVEN), the Jovian system (Galileo), and the Saturnian system (Cassini-Huygens). Although sensitive and quantitative instruments, standard QMS sensors detect organic compounds with only limited mass resolution (typically $m/\Delta m < 500$, FWHM[41-47]). Consequently, QMS peak assignments are often tentative, as a single peak may comprise a multitude of organic and/or inorganic isobaric components that contribute to the signal to varying degrees (**Fig. 1**).

In contrast to heritage QMS systems, next generation sensors that offer higher mass resolving powers (*i.e.*, $m/\Delta m >> 10^3$, FWHM) may enable the unambiguous identification of molecular stoichiometry via exact mass determinations with limited mass deviations. The development of the ROSINA investigation[48] onboard Rosetta, and the MASPEX instrument[49] on the upcoming Europa Clipper/Multiple Flyby Mission, highlight the recent transition in planetary science towards spectrometers that offer higher mass resolving powers. However, the Orbitrap™ mass analyzer originally developed by Thermo Fisher Scientific (Bremen, DE) for commercial applications[50-52], and later adapted for spaceflight by a consortium of French laboratories and termed *CosmOrbitrap*[53], may hold the most promise for future astrobiology applications due to unparalleled mass resolution (up to $m/\Delta m > 10^6$, FWHM[54]) and highly accurate mass measurements down to sub-ppm levels[55]. The scientific insights realized by Orbitrap-based mass spectrometers have been demonstrated through numerous laboratory studies using commercial instrumentation to characterize planetary materials, including cometary materials[56], primitive meteorites[17,57], and Titan analog samples[58-62]. Thus, advanced sensor technologies, such as the Orbitrap mass analyzer, represent the future of planetary exploration, most especially in the realm of biosignature detection/identification.

EXPERIMENTAL

Laser-Enabled Mass Spectrometry

Regardless of the planetary environment, laser-enabled *in situ* methods of chemical analysis offer an ideal way to characterize precious sample specimens, with high spatial resolution and specificity, and without requiring contact with the sample (thereby reducing the risk of contamination). Laser desorption and ablation microprocessing techniques also support: i) reproducible (high-precision) and robust (well-characterized) detection of organic and inorganic molecules over a wide range in mass, volatility, and ionization energy; ii) focused measurements of micron-size targets, such as individual mineral phases, ice grains, and/or discrete geological strata captured by a sample core; and, iii) minimal analytical blanks, resulting in low limits of detection (LOD) and limits of quantitation (LOQ)[63-65]. Laser sampling is particularly well suited for planetary exploration, as such techniques consume orders-of-magnitude smaller quantities of sample (*i.e.*, ng) compared to traditional pyrolysis techniques (*i.e.*, mg), including those executed by the Viking[66], Phoenix[67], and MSL[43] missions.

Laser desorption and ablation mass spectrometry has a long and successful history of use in the elemental and molecular analysis of solid samples in laboratory studies. High peak fluences (>10 J/cm^2) achieved by modern day pulsed lasers systems permit even the most refractory mineral phases to be sampled (or ablated), while lower fluences (<1 J/cm^2) can, in many cases, liberate (or desorb) and ionize fragile organic compounds without incurring excessive molecular fragmentation. Solid-state laser systems that generate nanosecond (10^{-9} s, or ns) pulses have served as benchmarks for laser microprocessing[68-72] due to their small and economical mechanical footprints, and their ability to reliably generate tens of millions of pulses at high energies without a compromise in beam quality. Although ns pulse widths incur thermal ablation processes, resulting in elemental and/or molecular fractionation due to sample melting/vaporization/recondensation[65,73-76], limited variations in shot-to-shot laser energy and efficient coupling of the incident radiation with the target (via wavelength specificity) enable (semi)quantitative constraints on sample composition via matrix-matched calibration[63,77,78].

A wide range of non-volatile organic compounds (including macromolecular complexes) and most geological materials (silicates, oxides, etc.) offer high absorption efficiencies at the ultraviolet wavelengths generated by frequency-multiplied Nd:YAG laser systems, particularly 266 nm (4.7 eV/photon) and/or 213 nm (5.8 eV/photon). Although Nd:YAG systems are able to generate higher energy beams at a native wavelength of 1064 nm, infrared radiation is poorly absorbed by many minerals, particularly transparent and/or amorphous phases, and lower photon energies (1.2 eV/photon at 1064 nm) limit bond-breaking potential and ionization efficiency.

The first laser-based mass spectrometer launched into space was the LAZMA instrument[79], designed to analyze samples of regolith collected from the Phobos surface; however, the Phobos-Grunt mission failed to escape low Earth orbit due to an unfortunate thruster malfunction. As a result, the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) investigation onboard the ExoMars rover will pioneer the first laser desorption mass spectrometer on another planet (assuming successful deployment), including a miniaturized solid-state Nd:YAG laser operating at the fourth harmonic (266 nm), in the search for biosignatures and the characterization of habitability potential in the Martian subsurface[80-82]. Future laser-based mass spectrometers currently under development herald other advanced capabilities, such as highly

specific organic ionization/detection[83], controlled molecular fragmentation[84], and quantitative trace element measurements[85].

Analytical Methods

In this study, we tested the analytical performance of an Orbitrap mass analyzer that has been adapted for *in situ* planetary exploration through the miniaturization and ruggedization of the supporting mechanical structure, and the implementation of custom electronics that map to heritage electrical systems qualified by previous flight projects[53]. This instrument, referred to as the *CosmOrbitrap* prototype, was interfaced to a Quantel (Les Ulis, FR) Brilliant Q-switched Nd:YAG laser source operating at the fourth harmonic (266 nm wavelength, 6 ns pulse width) and a low-pressure sample stage maintained at 10^{-7} mbar or below (**Fig. 2**), thereby reproducing the vacuum expected on the surfaces of many ocean worlds, including Europa[86], Enceladus[87], and Ganymede[88]. This integrated platform serves to demonstrate mission-enabling instrument concepts that center on Orbitrap-based mass analyzers and/or ultraviolet laser systems, particularly those that target cryogenic and/or other low-pressure planetary environments that may harbor extinct or extant life signatures. Specifically, this highly capable and versatile *in situ* instrument delivers:

- Noninvasive, spatially resolved (<100 micron scale) chemical mapping of ice residues and geological/mineralogical materials (including crushed powders and solid cores) via pulsed laser desorption/ablation processing at ultraviolet wavelengths;
- (Semi)Quantitative measurements of inorganic elemental composition and trace levels (LOD ≤ pmol/mm^2) of organic compounds, including potential biosignatures up to >500 Da;
- Disambiguation/Differentiation of atomic and molecular isobaric interferences via ultrahigh mass resolving powers ($m/\Delta m$ > 100,000, FWHM) and mass accuracy (< 5 ppm); and,
- High-precision (< 1%, 2σ) determinations of isotopic abundances.

In order to test the capabilities of the *CosmOrbitrap* instrument to detect/identify prebiotic organics and derive information regarding the habitability potential of cryogenic planetary environments, we analyzed a suite of Mars and Europa analog samples, including:

i. synthetically-derived jarosite ($KFe(III)_3(SO_4)_2(OH)_6$), a hydrous iron sulfate mineral discovered on the surface of Mars[89] and suggestive of wet and/or acidic conditions[90-92];
ii. pure uracil ($C_4H_4N_2O_2$), one of the four nucleobases in the nucleic acid of RNA;
iii. magnesium sulfate ($MgSO_4$) salt, which has been detected on the surface of Europa[93] and may represent an ocean brine or radiation product, doped with varying amounts of the α-amino acid valine ($C_5H_{11}NO_2$); and,
iv. a dilute mixture of sixteen amino acids (10 μmol/L each) suspended in a water solution, a sample even more depleted in non-purgeable organic carbon (NPOC) than subglacial ice from Lake Vostok[94], one of the most extreme and desolate of environments on Earth and a type locality Europa analog site[95].

The tested jarosite powder was generated synthetically from ferric sulfate hydrate ($Fe_2(SO_4)_3$; Item F0638) procured from Sigma-Aldrich (St. Louis, US) and potassium hydroxide (KOH; Lot 066279) from Fisher Scientific, following the experimental protocols developed by Driscoll

and Leinz[96]. The purity of the sample, estimated at >99%, was verified via x-ray diffraction (XRD) analysis conducted at NASA Goddard Space Flight Center (Greenbelt, US). The powdered uracil (≥99.0% purity; Sigma Item U0750) was analyzed neat, without any further processing. For the $MgSO_4$ mixtures, 97% pure $MgSO_4$ salt (Sigma Item 434183) was physically admixed with powdered valine (≥98.0% purity, Sigma Item V0500) at 3.5 wt.% and 0.35 wt.% concentrations in a solution of deionized H_2O (18 MΩ); the samples were sonicated to encourage homogenous distribution and then air dried in a laminar flow hood. The amino acid solution was derived by diluting a 10^{-3} M amino acid solution procured from Waters (Milford, US; Item WAT088122) by a factor of 100 in deionized H_2O. Thus, the final solution contained 10 μM of the following amino acids (by increasing molecular weight): glycine; alanine; serine; proline; valine; threonine; leucine and isoleucine; aspartic acid; lysine; glutamic acid; methionine; histidine; phenylalanine; arginine; and, cystine (an oxidized dimer of the α-amino acid cysteine).

Solid powders of the jarosite, uracil, and doped $MgSO_4$ samples were pressed with a clean stainless steel spatula onto sample stubs composed of malleable indium, which provided an internal reference to monitor/verify mass accuracy (via ^{113}In and ^{115}In peaks). The thickness of each sample application was not tightly controlled between 0.1 – 1.0 mm, allowing for a qualitative investigation into ideal depositional thickness (**Fig. 3**). For the 10 μM amino acid mixture, four drops (2.5 μL each) were pipetted onto an aluminum stub over an area 10 mm in diameter (or 80 mm^2) and allowed to dry in a clean chemical fume hood.

Prior to the analysis of each sample, the targeted stub (with sample applied) was installed into the sample chamber via an injection airlock, resulting in a transitional spike in pressure in both the sample and analyzer chambers; once the analyzer chamber pumped down to $<5 \times 10^{-9}$ mbar, the analyses were allowed to proceed. The pulsed laser beam was focused to an elliptical spot, approximately 40 μm (minor axis) by 80 μm (major axis) in dimension due to a 50° incident angle, on the sample surface by way of two alignment mirrors, a plano-convex lens with a focal distance of 30 cm, and an MgF_2 window into the sample chamber. The beam size was verified by image analysis of one- and ten-shot laser pits etched onto burn paper. The laser energy was manually ramped, from <50 μJ up to >500 μJ (via increments of 10 – 20 μJ) until the desorption/ablation threshold of the most easily ionized component in the sample was reached, as indicated by one or more mass peaks higher than background noise. Once the desorption/ablation threshold was identified, the laser output energy was more finely controlled, and periodically increased in order to try to amplify the signal and/or ionize other components within the sample matrix. Typical shot-to-shot reproducibility at a constant laser setting was observed to be on the order of 5-10% (2σ). The energy deposited on the target was monitored by an Ophir (Jerusalem, IL) PE9-SH power meter.

Ions generated by the incident laser radiation were directed towards the *CosmOrbitrap* analyzer via a series of electrostatic lenses that served to both focus/collimate the ion beam and limit gas conductance between the sample and analyzer chambers. Ion velocities were manipulated by high-voltage potentials applied to these lenses, but primarily controlled by a bias applied to the sample stub. A camera (640 × 480 pixel resolution CCD) with a telescopic lens external to the vacuum chamber provided active imaging of the sample surface prior to and during analysis, enabling validation of the alignment between the focal point of the laser beam (*i.e.*, the ablation site) and the axis of the ion optical lens stack through an optical viewport.

The potential of the *CosmOrbitrap* center electrode was controlled by a power supply and high-voltage pulser that together deliver the characteristic voltage ramp needed for capture and electrodynamic squeezing of the incoming ion packet; a voltage stability of better than 100 ppm is required to maximize the mass resolving power. Current induced by the ions as they entered into orbit and continued to oscillate along the center electrode was amplified by a preamplifier board acquired from Thermo Fisher Scientific. Subsequent signal processing, including Hanning apodization and Fast Fourier Transform (FFT), was performed by a customized data acquisition system developed by the Alyxan Company (Orsay, FR).

The space charge capacity of the CosmOrbitrap, controlled primarily by the size and spacing of the surface-matching shapes of the central and outer electrodes, can accommodate up to 10^6 elementary charges[97], which can be easily produced by a single laser shot above the desorption/ablation threshold of the sample substrate. The intrascan dynamic range of the analyzer has been experimentally shown to exceed 10^4, given electronic noise limitations[98]. However, by customizing the mass range (*e.g.*, increasing the low mass cutoff to isolate inorganic peaks from higher mass organic signals) and tuning the laser source (*e.g.*, via wavelength selection and/or energy attenuation control), the dynamic range of the instrument can be expanded by orders of magnitude between scans. In this study, we attempted to load the analyzer with some 10^5 ions in order to: demonstrate the capabilities of the instrument with margin for improvement; and, protect the preamplifier from oversaturating at the most intense peaks (typically ^{27}Al or ^{115}In from the sample stubs).

RESULTS AND DISCUSSION

Synthetic Jarosite

The ablation threshold of pure jarosite ($KFe(III)_3(SO_4)_2(OH)_6$) was observed between 90 – 100 μJ, equating to a fluence of between 0.7 – 1.2 J/cm^2 (taking into account uncertainty in the laser spot size), and resulting in an effective transmission on the order of 10^5 ions (targeted loading conditions) into the *CosmOrbitrap* analyzer. Each laser shot resulted in a characteristic mass spectrum dominated by peaks for $^{56}Fe > {}^{39}K > {}^{32}S > {}^{16}O$; ^{113}In and ^{115}In were also observed, reflecting the composition of the sample stub (**Fig. 4**). Multiple calibration techniques were tested, including single point and linear regression corrections (**Table I**); however, the highest accuracy data were derived when standardizing to either ^{54}Fe or ^{57}Fe (single point), resulting in typical mass deviations < 2.9 ppm from absolute values (from the Nuclear Data Center at KAERI, Daejeon, KR).

The relative magnitudes of the peaks observed across the spectra reflect a combination of the concentration of each element in the sample, the abundances of the isotopes measured, the ionization energy of each element, and potential fractionation mechanisms at or near the ablation site. At a wavelength of 266 nm, the energy of the incident radiation (4.7 eV/photon) is enough to ionize K (1st ionization energy, or E_i: 4.4 eV) with only a single photon, but Fe (E_i: 7.9 eV), S (E_i: 10.4 eV), and O (E_i: 13.6 eV) all require multiphoton absorption for ionization. Because the thickness of the jarosite powder was not tightly controlled, the magnitudes of the ^{113}In and ^{115}In peaks varied significantly, with the highest intensities observed during the analysis of thinner applications of sample.

In order to quantify the isotopic abundances of the major elements measured in the jarosite (as well as ^{113}In and ^{115}In from the sample stub), abridged 100 ms signal transients were collected, resulting in a higher density of points outlining each mass peak, albeit at the expense of mass resolving power (by a factor of approx. 5×). Quantified abundances of the major and minor isotopes of In, Fe, K, and S were highly reproducible, and insensitive to laser energy (above the ablation threshold), with measured precision as low as ≤1.0% (2σ) without applying a fractionation correction (**Table II**). Isotopes with low natural abundances of ≤0.1% were difficult to measure quantitatively (*i.e.*, signal-to-noise ratio, SNR < 10) due to Poisson counting statistics limited by the ion volume and instrascan dynamic range of the analyzer. More specifically, ion loading with "only" 10^5 ions limits such low abundance isotopes to ≤100 ions in the analyzer, defining uncertainties of ≥20% (2σ) due to random counting errors alone, and sampling too few ions to be considered representative of the bulk sample. Other than variation in the intensities of the In peaks, the performance of the instrument, including mass resolution, accuracy, sensitivity, and isotopic precision, was determined to be insensitive (from a statistical perspective) to sample thicknesses between 0.1 and 1 mm.

Pure Uracil

Similar to the jarosite sample, the pure uracil powder ($C_4H_4N_2O_2$) was pressed onto an indium sample stub, enabling ^{113}In and ^{115}In to act as reference points to quantitatively gauge mass accuracy, and/or serve as internal standards for calibration. The uracil analyte was found to desorb at laser energies as low as <50 μJ (approximately <0.5 J/cm^2) with the fragment $C_3H_3NO^+$ at nominal mass 69 (representing the loss of –HNCO) being the first peak to rise above the background, somewhat counterintuitively. Higher energies served to increase the signal of the protonated precursor ion at nominal mass 113 ($C_4H_4N_2O_2^+$; monoisotopic mass: 113.0346 Da), which is easily distinguished from ^{113}In (exact mass: 112.9041 Da) due to > 1100 ppm difference in absolute mass (**Fig. 5**), as well as the $C_3H_3NO^+$fragment. All peaks observed in the mass spectra were defined by a mass resolution of $m/\Delta m \geq 130{,}000$ (FWHM), and the protonated molecule was measured to within 0.1 ppm accuracy of the true mass without requiring an internal standard.

$MgSO_4$ Doped with Valine

The $MgSO_4$ sample doped with 3.5 wt.% valine (not shown), which was also applied to an indium stub, was found to ablate at laser energies between 130 – 150 μJ (or 1.1 – 1.7 J/cm^2). However, at these laser energies the only inorganic peaks derived from the sample that were measured above the noise floor belonged to Mg and S (negligible O was detected above background), and the only organic peak detected was the the $C_4H_{10}N^+$ fragment of valine at nominal mass 72, corresponding to the primary product expected from electron ionization of valine (per the NIST Chemistry WebBook).

Although the matrix of the $MgSO_4$ sample doped with 0.35 wt.% valine was also observed to ablate at laser energies around 150 μJ (~1.5 J/cm^2), the valine fragment $C_4H_{10}N^+$ required ≥250 μJ (≥2.5 J/cm^2) to rise above the background. Even higher laser energies closer to 400 μJ (4.0 J/cm^2) were needed to achieve the ion loading conditions targeted in this study (10^5 ions), likely due to an expanded plasma plume with higher electron density at the sample surface, and by

extension increased ionization efficiency at higher laser fluences. At such high laser energies, the protonated molecule ($C_5H_{12}NO_2^+$) at nominal mass 118 was also measured quantitatively (**Fig. 6**). The signal-to-noise ratios of the organic peaks, including both the primary fragment and protonated precursor ion, could have been further improved by increasing the laser energy to even higher values, and/or tuning the targeted mass range to exclude the inorganic matrix ions that dominated the signal (*i.e.*, Mg and S), thereby liberating more ion volume within the *CosmOrbitrap* mass analyzer. All peaks measured, including the highest mass belonging to protonated valine, were measured with a mass resolution of $m/\Delta m \geq 120{,}000$ (FWHM) and an accuracy within 3.2 ppm of absolute values.

1 pmol/mm² Amino Acid Residue

As described above, four drops (2.5 μL each) of the 10 μM amino acid mixture were pipetted onto an aluminum stub over an area 10 mm in diameter (80 mm^2) and allowed to dry. Thus, the residue of the plated solution resulted in approximately 1 pmol/mm^2 of each amino acid. Of the sixteen amino acids contained in the sample solution, twelve were detected above the background (SNR > 3; **Fig. 7**). Eleven amino acids were observed as protonated molecules, but glycine was only identified with an Al adduct; other amino acids also formed adducts with Al, but a much lower signal levels than the protonated molecules. The amino acids that were not observed above background included serine (nominal mass 105), aspartic acid (mass 133), glutamic acid (mass 147), and the cysteine dimer, cystine (mass 240). The failed detection of these species reflects their preference to form negative ions in laser-induced plasmas with high electron densities and limited proton availability (*i.e.*, little to no matrix to serve as a proton donor)[99-102]; this is not unexpected because amino acids with acidic side chains at neutral pH, such as aspartic and glutamic acids, deprotonate easily and should therefore be expected to form anions more readily. Only positively charged ions were measured in this study, and further work is needed to compare the detection efficiencies of amino acid anions. For the amino acids detected, mass resolution was influenced by both nominal mass and SNR (**Fig. 8**). Of the twelve peaks detected, nine were measured with a mass resolution of $m/\Delta m \geq 110{,}000$ (FWHM), and the other three with $m/\Delta m \approx 90{,}000$ (FWHM), possibly reflecting poor tuning of the deflector electrode or accelerated decay rates of time-domain transient signals due to larger collision cross-sections[103]. All peaks detected were determined to within 2.0 ppm of their true masses, using the ^{27}Al peak from the sample stub as an internal standard.

CONCLUSIONS

Laser desorption/ablation mass spectrometry, as realized by the *CosmOrbitrap* mass analyzer adapted for spaceflight and a commercial pulsed UV laser system (266 nm), has been shown to effectively characterize: the inorganic elemental composition of geological samples representing analogs of potentially habitable planetary environments, such as formerly acidic and/or aqueous systems on Mars (*e.g.*, jarosite) and the subsurface ocean of Europa (*e.g.*, $MgSO_4$ salt); and, the organic content of synthetically-doped equivalents to salt-rich and salt-poor water residues. In positive ion mode, this instrument configuration was able to detect twelve α-amino acids down to pmol/mm^2 concentrations. The mass spectra collected on these planetary analog samples illustrate the capacity of the instrument to achieve ≤ 3.2 ppm accuracy

and mass resolving powers well in excess of $m/\Delta m$ > 100,000 (FWHM), and determine isotopic abundances to <1% (2σ) precision. Further work remains to demonstrate the capabilities of the system to analyze negatively charged ions. The prototype laser-interfaced *CosmOrbitrap* developed and tested here represents a game-changing technology capable of revolutionizing *in situ* mass spectrometry, and advancing the agenda of the planetary science community for decades to come.

Acknowledgements: We would like to thank James Lewis and Jamie Elsila for assistance in the preparation of the planetary analog samples analyzed here, specifically the lab-created jarosite, physically admixed $MgSO_4$ and L-valine samples, and diluted amino acid solution. We would like to thank the CNES (Centre National d'Etudes Spatiales, France) for the funding of instrumental development of the CosmOrbitrap and the funding with the Région Centre Val de Loire (France) of Laura Selliez PhD, and Barnabé Cherville Student Intern. And we thank also the CosmOrbitrap French consortium (LPC2E, LATMOS, IPAG, LISA and CSNSM). Nathalie Carrasco thanks the European Research Council via the ERC PrimChem project (grant agreement No. 636829).

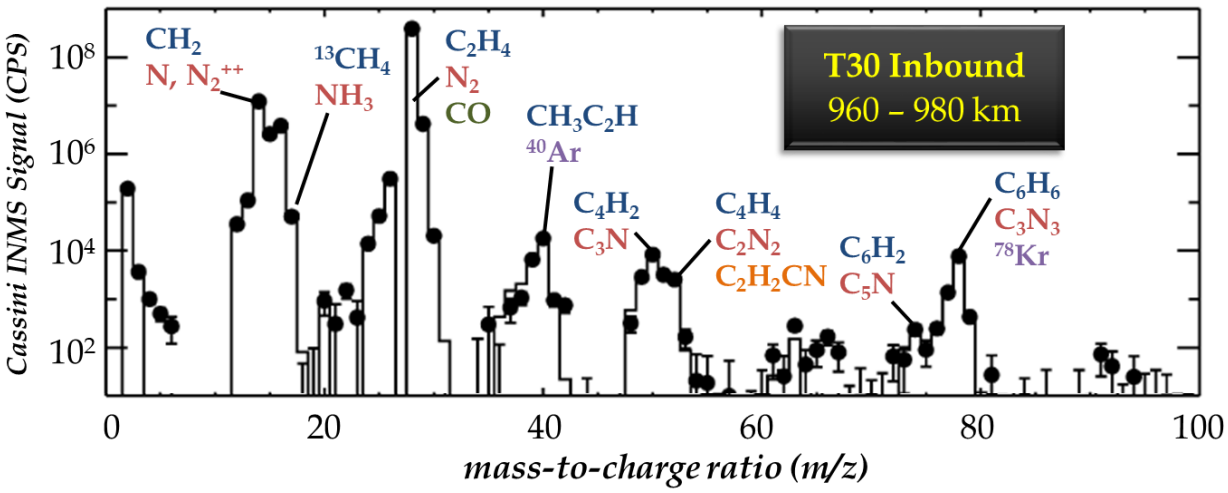


Fig. 1. Like most quadrupole mass spectrometers, the Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer (INMS) only provides unit mass resolution ($m/\Delta m$ < 500, FWHM), leading to uncertain peak assignments. The labels above selected mass stations identify potential isobaric interferences that may be captured underneath each peak; blue species represent hydrocarbons, red species represent nitrogen-bearing compounds, dark green species represent oxides, purples species represent noble gases, and orange species represent complex organics. Spectrum from the Cassini inbound T30 flyby in Titan's ionosphere (between 960 and 980 km) modified from Cui et al.[104].

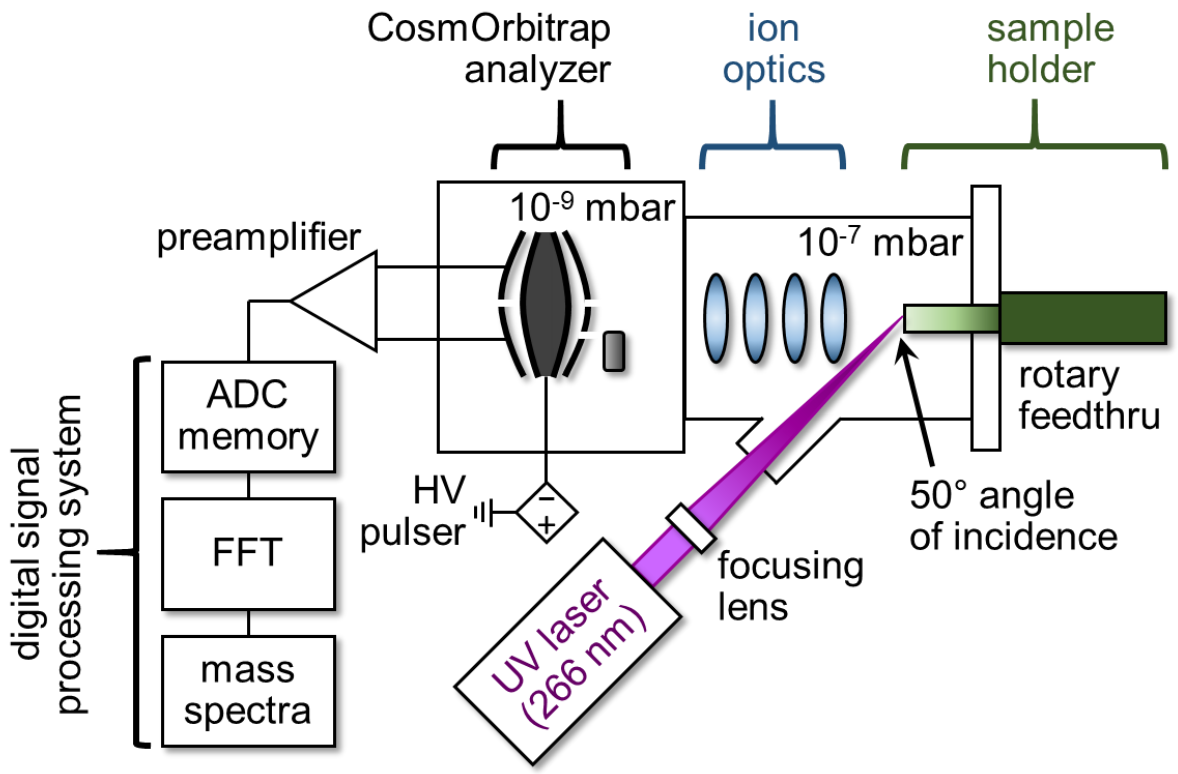


Fig. 2. Schematic diagram of the *CosmOrbitrap* prototype instrument (including the analyzer, preamplifier, HV pulser, and digital signal processing system) and planetary simulation chamber maintained in Orléans, France. For more details on this laboratory setup, see Briois et al.[53] .

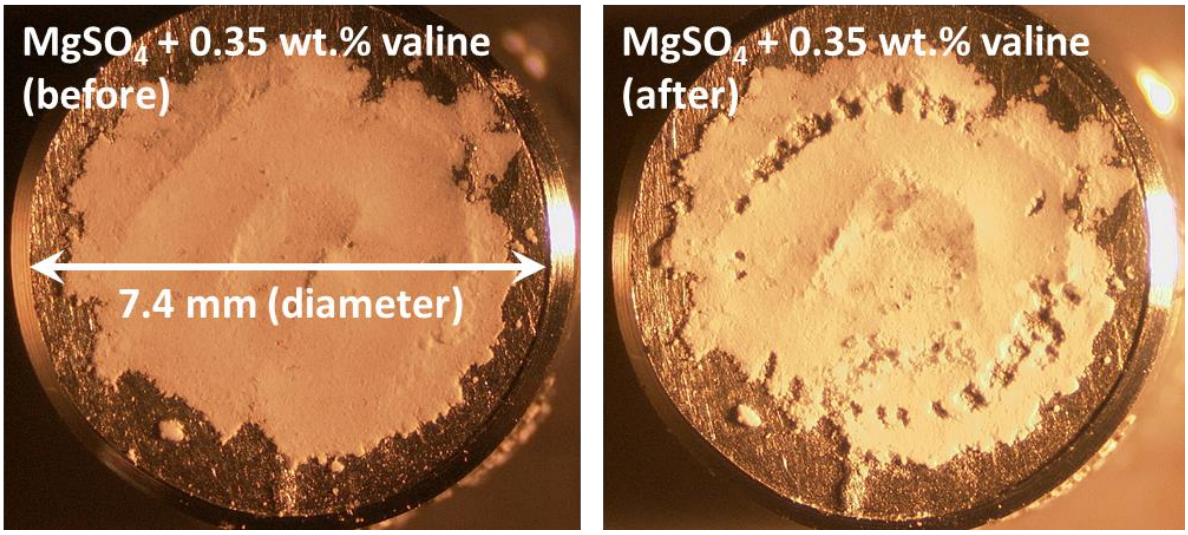


Fig. 3. Powder of $MgSO_4$ doped with 0.35 wt.% valine before (left) and after (right) laser ablation microprocessing and chemical analysis with the *CosmOrbitrap* mass analyzer. The thickness of the sample substrate was not tightly controlled.

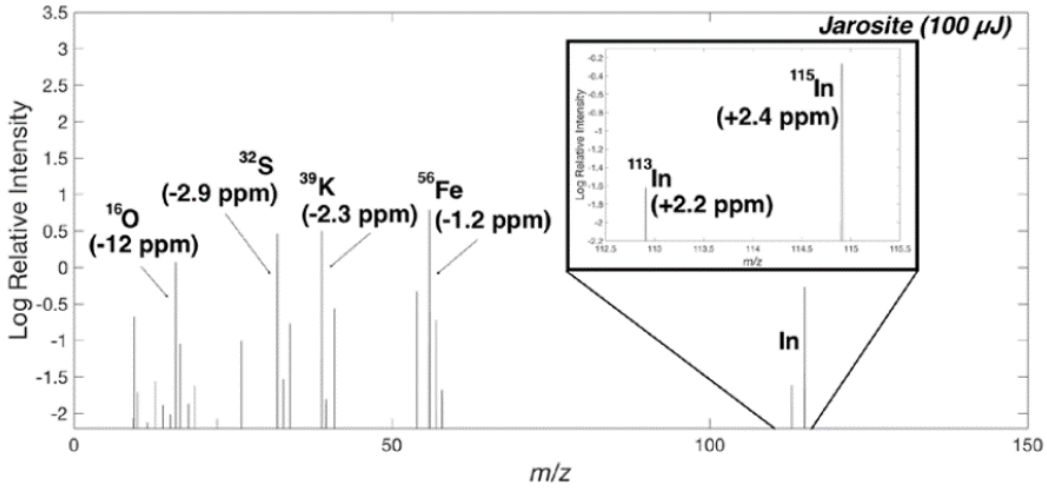


Fig. 4. Mass spectrum (100 ms transient) of synthetic jarosite generated by a 100 µJ (approximately 1 J/cm^2) ultraviolet laser pulse (266 nm), resulting in the intended ion loading conditions (*i.e.*, 10^5 ions in the *CosmOrbitrap* analyzer). Using ^{54}Fe as an internal standard for calibration, the mass accuracy of nearly all peaks (with the notable exception of ^{16}O) fall within 2.9 ppm of true values.

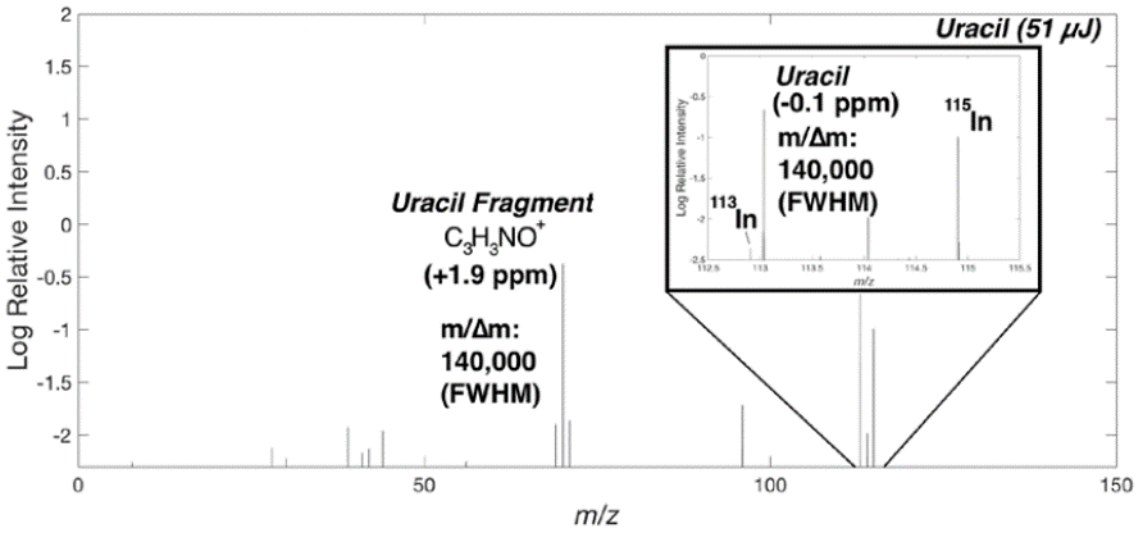


Fig. 5. Mass spectrum of pure uracil powder collected at the ablation threshold of the material (51 µJ, or ~0.5 J/cm^2). The protonated molecule ($C_4H_4N_2O_2^+$ at *m/z* 113; *m/Δm* = 130,000, FWHM) and $C_3H_3NO^+$ fragment ion (at *m/z* 69; *m/Δm* = 140,000, FWHM), which are both measured with ppm-level mass accuracy, together provide a characteristic signature of the nucleobase. Note, the protonated molecule has the same nominal mass as ^{113}In, but is easily distinguished at such a high mass resolving power.

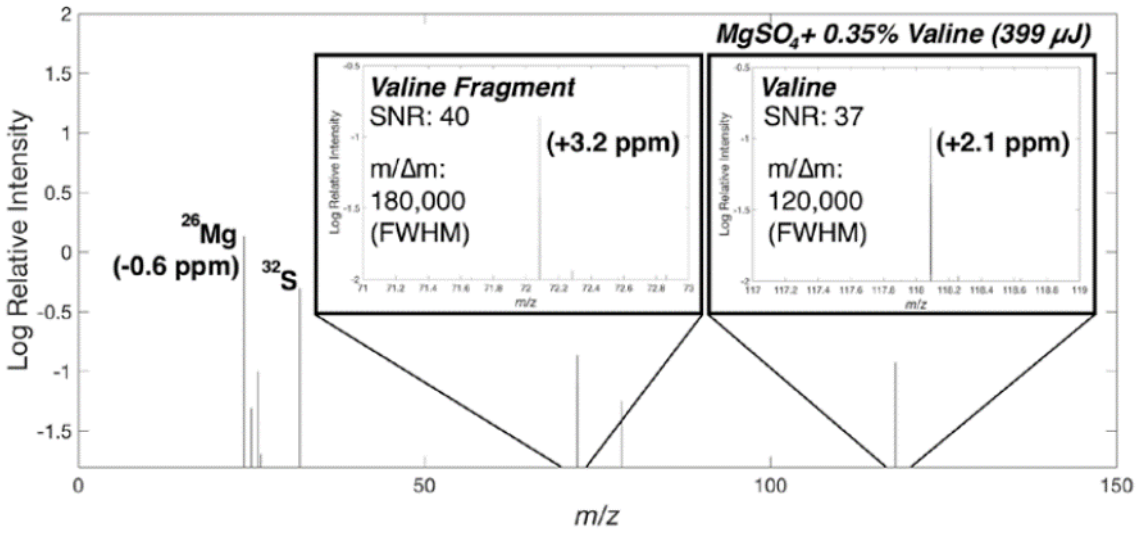


Fig 6. Mass spectrum of 0.35 wt.% valine physically admixed with $MgSO_4$ salt. Elemental peaks derived from the magnesium sulfate matrix (*e.g.*, ^{24}Mg and ^{32}S), and peaks representing the protonated molecule and fragment ion of valine at *m/z* 118 and 72, respectively, are observed, enabling diagnostic identification of both inorganic and organic components. All peaks were measured with a mass resolution of *m/Δm* ≥ 120,000 (FWHM), and a mass accuracy within 3.2 ppm of true values using ^{25}Mg as an internal standard for calibration.

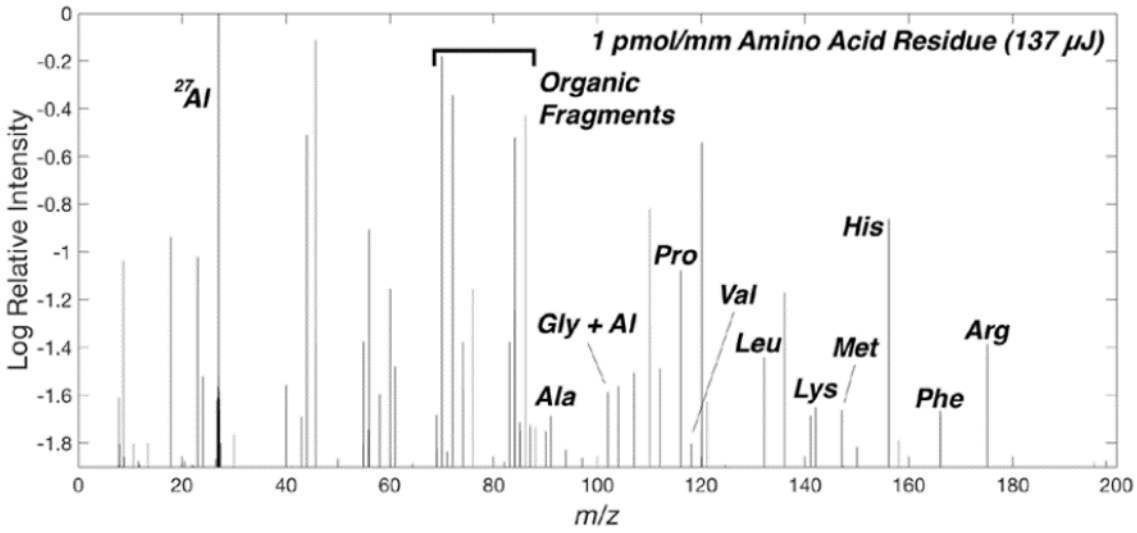


Fig. 7. Mass spectrum of a dried residue of 10 µL of a 10 µM amino acid solution plated onto an Al sample stub over an area of 80 mm^2, resulting in a surface concentration of approximately 1 pmol/mm^2. Of the sixteen amino acids contained in the solution, twelve were detected, eleven as protonated molecules and one as an Al adduct, with a signal-to-noise ratio (SNR) > 3 in positive ion mode (with no distinction between isomers leucine and isoleucine).

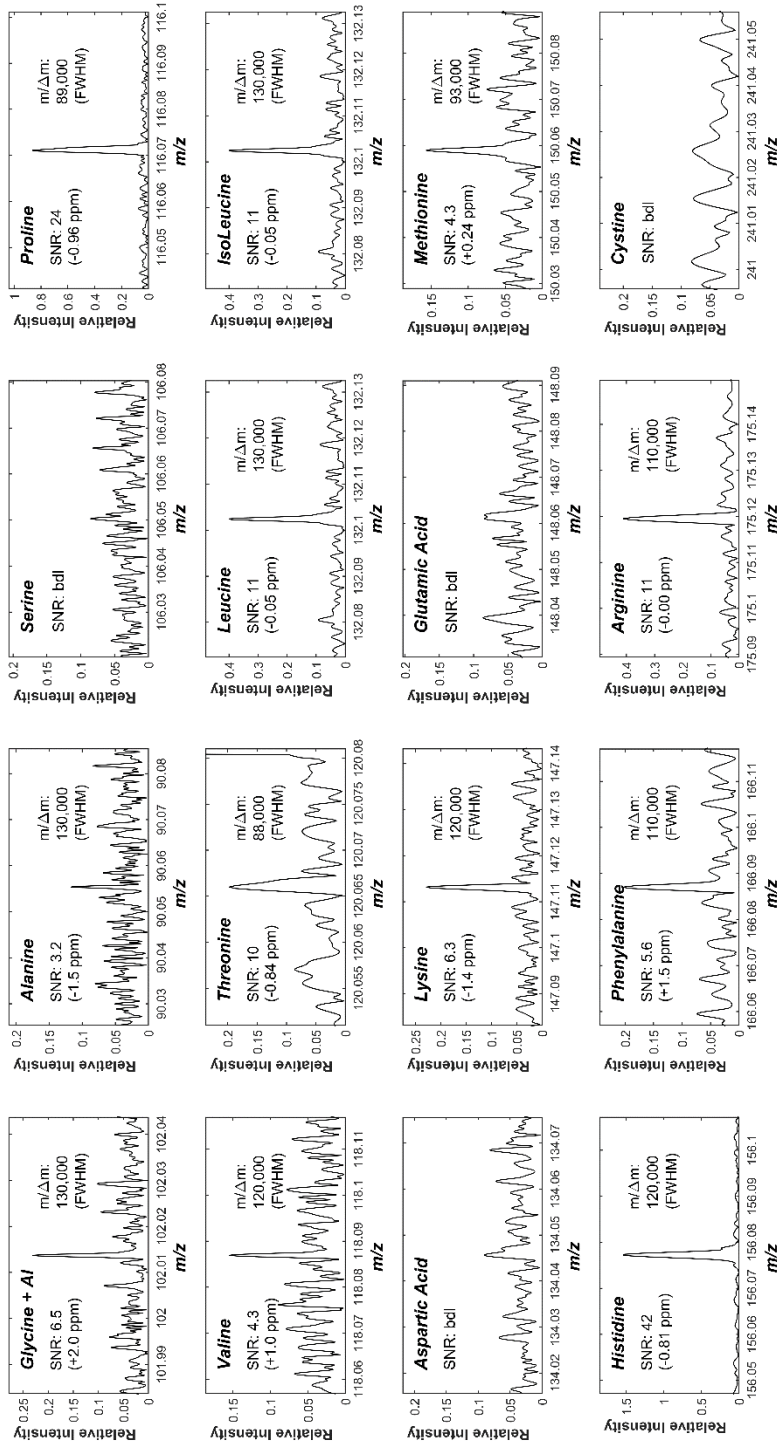

Glycine + Al
SNR: 6.5
(+2.0 ppm)
m/Δm:
130,000
(FWHM)
Alanine
SNR: 3.2
(-1.5 ppm)
m/Δm:
130,000
(FWHM)
Serine
SNR: bdl
Proline
SNR: 24
(-0.96 ppm)
m/Δm:
89,000
(FWHM)
Valine
SNR: 4.3
(+1.0 ppm)
m/Δm:
120,000
(FWHM)
Threonine
SNR: 10
(-0.84 ppm)
m/Δm:
88,000
(FWHM)
Leucine
SNR: 11
(-0.05 ppm)
m/Δm:
130,000
(FWHM)
IsoLeucine
SNR: 11
(-0.05 ppm)
m/Δm:
130,000
(FWHM)
Aspartic Acid
SNR: bdl
Lysine
SNR: 6.3
(-1.4 ppm)
m/Δm:
120,000
(FWHM)
Glutamic Acid
SNR: bdl
Methionine
SNR: 4.3
(+0.24 ppm)
m/Δm:
93,000
(FWHM)
Histidine
SNR: 42
(-0.81 ppm)
m/Δm:
120,000
(FWHM)
Phenylalanine
SNR: 5.6
(+1.5 ppm)
m/Δm:
110,000
(FWHM)
Arginine
SNR: 11
(-0.00 ppm)
m/Δm:
110,000
(FWHM)
Cystine
SNR: bdl
Relative Intensity
m/z

Fig. 8. Zoomed in perspective of the peaks identified in the 10 µM amino acid residue (at a surface concentration of 1 pmol/mm^2), as well as four peaks that were not identified above the noise floor (specifically, serine, aspartic acid, glutamic acid, and cystine). Nine of the twelve peaks detected (SNR > 3) are defined by a mass resolution $m/\Delta m \geq 110{,}000$ (FWHM), with the other three measured at $m/\Delta m \approx 90{,}000$ (FWHM). Using ^{27}Al as an internal standard for mass calibration, all masses were determined with 2.0 ppm accuracy. Unlike the other amino acids detected here, the peak for protonated glycine was not observed; rather, glycine was only identified as an Al adduct. bdl: below detection limit (*i.e.*, SNR < 3).

References

1. De Sanctis MC, Ammannito E, McSween HY, et al. Localized aliphatic organic material on the surface of Ceres. *Science.* 2017;355(6326):719-722.
2. Prettyman TH, Yamashita N, Toplis MJ, et al. Extensive water ice within Ceres' aqueously altered regolith: Evidence from nuclear spectroscopy. *Science.* 2017;355(6320):55-59.
3. Capaccioni F, Coradini A, Filacchione G, et al. The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta. *Science.* 2015;347(6220).
4. Fray N, Bardyn A, Cottin H, et al. High-molecular-weight organic matter in the particles of comet 67P/Churyumov–Gerasimenko. *Nature.* 2016;538:72.
5. Carlson R, Smythe W, Baines K, et al. Near-Infrared Spectroscopy and Spectral Mapping of Jupiter and the Galilean Satellites: Results from Galileo's Initial Orbit. *Science.* 1996;274(5286):385-388.
6. McCord TB, Carlson RW, Smythe WD, et al. Organics and Other Molecules in the Surfaces of Callisto and Ganymede. *Science.* 1997;278(5336):271-275.
7. Niemann HB, Atreya SK, Bauer SJ, et al. The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe. *Nature.* 2005;438:779.
8. Waite JH, Young DT, Cravens TE, et al. The Process of Tholin Formation in Titan's Upper Atmosphere. *Science.* 2007;316(5826):870-875.
9. Denevi BW, Blewett DT, Buczkowski DL, et al. Pitted Terrain on Vesta and Implications for the Presence of Volatiles. *Science.* 2012.
10. McCord TB, Li JY, Combe JP, et al. Dark material on Vesta from the infall of carbonaceous volatile-rich material. *Nature.* 2012;491:83.
11. Prettyman TH, Mittlefehldt DW, Yamashita N, et al. Elemental Mapping by Dawn Reveals Exogenic H in Vesta's Regolith. *Science.* 2012;338(6104):242-246.
12. De Sanctis MC, Combe J-P, Ammannito E, et al. Detection of Widespread Hydrated Materials on Vesta by the VIR Imaging Spectrometer on board the Dawn Mission. *The Astrophysical Journal Letters.* 2012;758(2):L36.
13. Ammannito E, DeSanctis MC, Ciarniello M, et al. Distribution of phyllosilicates on the surface of Ceres. *Science.* 2016;353(6303).
14. De Sanctis MC, Ammannito E, Raponi A, et al. Ammoniated phyllosilicates with a likely outer Solar System origin on (1) Ceres. *Nature.* 2015;528:241.
15. De Sanctis MC, Raponi A, Ammannito E, et al. Bright carbonate deposits as evidence of aqueous alteration on (1) Ceres. *Nature.* 2016;536:54.
16. Burton AS, Stern JC, Elsila JE, Glavin DP, Dworkin JP. Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. *Chem Soc Rev.* 2012;41(16):5459-5472.
17. Callahan MP, Gerakines PA, Martin MG, Peeters Z, Hudson RL. Irradiated benzene ice provides clues to meteoritic organic chemistry. *Icarus.* 2013;226(2):1201-1209.
18. Callahan MP, Smith KE, Cleaves HJ, et al. Carbonaceous meteorites contain a wide range of extraterrestrial nucleobases. *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2011;108(34):13995-13998.
19. Glavin DP, Callahan MP, Dworkin JP, Elsila JE. The effects of parent body processes on amino acids in carbonaceous chondrites. *Meteoritics & Planetary Science.* 2010;45(12):1948-1972.
20. Martins Z, Botta O, Fogel ML, et al. Extraterrestrial nucleobases in the Murchison meteorite. *Earth and Planetary Science Letters.* 2008;270(1):130-136.
21. Cronin JR, Pizzarello S. Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids. *Science.* 1997;275(5302):951-955.
22. Engel MH, Macko SA. Isotopic evidence for extraterrestrial non- racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature.* 1997;389:265.
23. Kvenvolden K, Lawless J, Pering K, et al. Evidence for Extraterrestrial Amino-acids and Hydrocarbons in the Murchison Meteorite. *Nature.* 1970;228:923.

24. Altwegg K, Balsiger H, Bar-Nun A, et al. Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Science Advances.* 2016;2(5).
25. Elsila JE, Glavin DP, Dworkin JP. Cometary glycine detected in samples returned by Stardust. *Meteoritics & Planetary Science.* 2009;44(9):1323-1330.
26. Hanel R, CONRATH B, FLASAR FM, et al. Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager 1. *Science.* 1981;212(4491):192-200.
27. Maguire WC, Hanel RA, Jennings DE, Kunde VG, Samuelson RE. C3H8 and C3H4 in Titan's atmosphere. *Nature.* 1981;292:683.
28. McKay CP. Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze. *Planetary and Space Science.* 1996;44(8):741-747.
29. Waite JH, Niemann H, Yelle RV, et al. Ion Neutral Mass Spectrometer Results from the First Flyby of Titan. *Science.* 2005;308(5724):982-986.
30. Chyba CF. Energy for microbial life on Europa. *Nature.* 2000;403:381.
31. McKay CP, Anbar AD, Porco C, Tsou P. Follow the Plume: The Habitability of Enceladus. *Astrobiology.* 2014;14(4):352-355.
32. McKay CP, Porco CC, Altheide T, Davis WL, Kral TA. The Possible Origin and Persistence of Life on Enceladus and Detection of Biomarkers in the Plume. *Astrobiology.* 2008;8(5):909-919.
33. Postberg F, Khawaja N, Abel B, et al. Macromolecular organic compounds from the depths of Enceladus. *Nature.* 2018;558(7711):564-568.
34. Roth L, Saur J, Retherford KD, et al. Transient Water Vapor at Europa's South Pole. *Science.* 2014;343(6167):171-174.
35. Directorate NSaM. Science Plan. In. Washington, DC: National Aeronautics and Space Administration; 2014:170.
36. Board CotPSDSSS. Vision and Voyages for Planetary Science in the Decade 2013-2022. In: Sciences NRCotNAo, ed. Washington, DC: National Academies Press; 2011:pp. 410.
37. Hendrix AaH, T. (Chairs). *Roadmaps to Ocean Worlds: Priorities, Mission Scenarios and Technologies* 2018.
38. (2015-2016) tC. H.R.2029 - Consolidated Appropriations Act, 2016. In. Washington, DC: House Appropriations Committee; 2015.
39. Anderson SF, Levine JL, Whitaker TJ. Dating the Martian meteorite Zagami by the 87Rb-87Sr isochron method with a prototype in situ resonance ionization mass spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 2015;29(2):191-204.
40. Smith CA, O'Maille G, Want EJ, et al. METLIN: A metabolite mass spectral database. *Ther Drug Monit.* 2005;27:747-751.
41. Mahaffy PR, Benna M, King T, et al. The Neutral Gas and Ion Mass Spectrometer on the Mars Atmosphere and Volatile Evolution Mission. *Space Science Reviews.* 2015;195(1):49-73.
42. Mahaffy PR, Richard Hodges R, Benna M, et al. The Neutral Mass Spectrometer on the Lunar Atmosphere and Dust Environment Explorer Mission. *Space Science Reviews.* 2014;185(1):27-61.
43. Mahaffy PR, Webster CR, Cabane M, et al. The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Science Reviews.* 2012;170(1):401-478.
44. Niemann HB, Atreya SK, Bauer SJ, et al. The Gas Chromatograph Mass Spectrometer for the Huygens Probe. In: Russell CT, ed. *The Cassini-Huygens Mission: Overview, Objectives and Huygens Instrumentarium Volume 1.* Dordrecht: Springer Netherlands; 2003:553-591.
45. Niemann HB, Atreya SK, Carignan GR, et al. The composition of the Jovian atmosphere as determined by the Galileo probe mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research: Planets.* 1998;103(E10):22831-22845.
46. Niemann HB, Kasprzak WT, Hedin AE, Hunten DM, Spencer NW. Mass spectrometric measurements of the neutral gas composition of the thermosphere and exosphere of Venus. *Journal of Geophysical Research: Space Physics.* 1980;85(A13):7817-7827.

47. Waite JH, Lewis WS, Kasprzak WT, et al. The Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) Investigation. In: Russell CT, ed. *The Cassini-Huygens Mission: Orbiter In Situ Investigations Volume 2.* Dordrecht: Springer Netherlands; 2004:113-231.
48. Balsiger H, Altwegg K, Bochsler P, et al. Rosina – Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis. *Space Science Reviews.* 2007;128(1):745-801.
49. Brockwell TG, Meech KJ, Pickens K, et al. The mass spectrometer for planetary exploration (MASPEX). Paper presented at: 2016 IEEE Aerospace Conference; 5-12 March 2016, 2016.
50. Hu Q, Noll RJ, Li H, Makarov A, Hardman M, Graham Cooks R. The Orbitrap: a new mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry.* 2005;40(4):430-443.
51. Makarov A. Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis. *Analytical Chemistry.* 2000;72(6):1156-1162.
52. Makarov AA, Inventor; HD Technologies Limited, Manchester, United Kingdom, assignee. Mass spectrometer (US Patent 5,886,346). 1999.
53. Briois C, Thissen R, Thirkell L, et al. Orbitrap mass analyser for in situ characterisation of planetary environments: Performance evaluation of a laboratory prototype. *Planetary and Space Science.* 2016;131:33-45.
54. Denisov E, Damoc E, Lange O, Makarov A. Orbitrap mass spectrometry with resolving powers above 1,000,000. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2012;325-327:80-85.
55. Olsen JV, de Godoy LMF, Li G, et al. Parts per Million Mass Accuracy on an Orbitrap Mass Spectrometer via Lock Mass Injection into a C-trap. *Molecular & Cellular Proteomics.* 2005;4(12):2010-2021.
56. Danger G, Orthous-Daunay FR, de Marcellus P, et al. Characterization of laboratory analogs of interstellar/cometary organic residues using very high resolution mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2013;118:184-201.
57. Somogyi Á, Thissen R, Orthous-Daunay F-R, Vuitton V. The Role of Ultrahigh Resolution Fourier Transform Mass Spectrometry (FT-MS) in Astrobiology-Related Research: Analysis of Meteorites and Tholins. *Int J Mol Sci.* 2016;17(4):439-.
58. Gautier T, Carrasco N, Schmitz-Afonso I, et al. Nitrogen incorporation in Titan's tholins inferred by high resolution orbitrap mass spectrometry and gas chromatography–mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters.* 2014;404:33-42.
59. Gautier T, Schmitz-Afonso I, Touboul D, Szopa C, Buch A, Carrasco N. Development of HPLC-Orbitrap method for identification of N-bearing molecules in complex organic material relevant to planetary environments. *Icarus.* 2016;275:259-266.
60. Hörst SM, Yelle RV, Buch A, et al. Formation of Amino Acids and Nucleotide Bases in a Titan Atmosphere Simulation Experiment. *Astrobiology.* 2012;12(9):809-817.
61. Pernot P, Carrasco N, Thissen R, Schmitz-Afonso I. Tholinomics—Chemical Analysis of Nitrogen-Rich Polymers. *Analytical Chemistry.* 2010;82(4):1371-1380.
62. Somogyi Á, Smith MA, Vuitton V, Thissen R, Komáromi I. Chemical ionization in the atmosphere? A model study on negatively charged “exotic” ions generated from Titan's tholins by ultrahigh resolution MS and MS/MS. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2012;316-318:157-163.
63. Arevalo Jr. R. Laser Ablation ICP-MS and Laser Fluorination GS-MS. In: Holland) ETa, ed. *Treatise on Geochemistry (2nd Edition).* Vol Vol. 15. Amsterdam, NL: Elsevier Ltd.; 2014:425-441.
64. Russo RE, Mao X, Gonzalez JJ, Zorba V, Yoo J. Laser Ablation in Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry.* 2013;85(13):6162-6177.
65. Russo RE, Mao X, Liu H, Gonzalez J, Mao SS. Laser ablation in analytical chemistry—a review. *Talanta.* 2002;57(3):425-451.
66. Anderson DM, Biemann K, Orgel LE, et al. Mass spectrometric analysis of organic compounds, water and volatile constituents in the atmosphere and surface of Mars: The Viking Mars Lander. *Icarus.* 1972;16(1):111-138.

67. Boynton WV, Ming DW, Kounaves SP, et al. Evidence for Calcium Carbonate at the Mars Phoenix Landing Site. *Science.* 2009;325(5936):61-64.
68. Figg D, Kahr MS. Elemental fractionation of glass using laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Applied Spectroscopy.* 1997;51(8):1185-1192.
69. Fryer BJ, Jackson SE, Longerich HP. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively-coupled plasma mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the Earth sciences. *Canadian Mineralogist.* 1995;33:303-312.
70. Guillong M, Horn I, Gunther D. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 2003;18(10):1224-1230.
71. Jeffries TE, Jackson SE, Longerich HP. Application of a frequency quintupled Nd:YAG source (213 nm) for laser ablation inductively-coupled plasma mass spectrometric analysis of minerals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 1998;13:935–940.
72. Jeffries TE, Perkins WT, Pearce NJG. Comparisons of infrared and ultraviolet laser probe microanalysis inductively-coupled plasma mass spectrometry in mineral analysis. *Analyst.* 1995;120(5):1365-1371.
73. Eggins SM, Kinsley LPJ, Shelley JMG. Deposition and element fractionation processes during atmospheric pressure laser sampling for analysis by ICP-MS. *Applied Surface Science.* 1998;127-129:278-286.
74. Lin Y, Yu Q, Hang W, Huang B. Progress of laser ionization mass spectrometry for elemental analysis — A review of the past decade. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2010;65(11):871-883.
75. Tang M, Arevalo R, Goreva Y, McDonough WF. Elemental fractionation during condensation of plasma plumes generated by laser ablation: a ToF-SIMS study of condensate blankets. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* 2015;30(11):2316-2322.
76. Zhang B, He M, Hang W, Huang B. Minimizing Matrix Effect by Femtosecond Laser Ablation and Ionization in Elemental Determination. *Analytical Chemistry.* 2013;85(9):4507-4511.
77. Jenner FE, O'Neill HSC. Major and trace analysis of basaltic glasses by laser-ablation ICP-MS. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 2012;13(3).
78. Longerich HP, Günther D, Jackson SE. Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry.* 1996;355(5):538-542.
79. Managadze GG, Wurz P, Sagdeev RZ, et al. Study of the main geochemical characteristics of Phobos' regolith using laser time-of-flight mass spectrometry. *Solar System Research.* 2010;44(5):376-384.
80. Arevalo R, Brinckerhoff W, van Amerom F, et al. Design and demonstration of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) on the ExoMars 2018 rover. Paper presented at: 2015 IEEE Aerospace Conference; 7-14 March 2015, 2015; Big Sky, MT, USA.
81. Goesmann F, Brinckerhoff WB, Raulin F, et al. The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) Instrument: Characterization of Organic Material in Martian Sediments. *Astrobiology.* 2017;17(6-7):655-685.
82. Goetz W, Brinckerhoff WB, Arevalo R, et al. MOMA: the challenge to search for organics and biosignatures on Mars. *International Journal of Astrobiology.* 2016;15(3):239-250.
83. Getty SA, Brinckerhoff WB, Cornish T, Ecelberger S, Floyd M. Compact two-step laser time-of-flight mass spectrometer for in situ analyses of aromatic organics on planetary missions. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 2012;26(23):2786-2790.
84. Moreno-García P, Grimaudo V, Riedo A, Tulej M, Wurz P, Broekmann P. Towards matrix-free femtosecond-laser desorption mass spectrometry for in situ space research. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 2016;30(8):1031-1036.
85. Tulej M, Riedo A, Neuland MB, et al. CAMAM: A Miniature Laser Ablation Ionisation Mass Spectrometer and Microscope-Camera System for In Situ Investigation of the Composition and

Morphology of Extraterrestrial Materials. *Geostandards and Geoanalytical Research.* 2014;38(4):441-466.
86. Hall DT, Strobel DF, Feldman PD, McGrath MA, Weaver HA. Detection of an oxygen atmosphere on Jupiter's moon Europa. *Nature.* 1995;373:677.
87. Hansen CJ, Esposito L, Stewart AIF, et al. Enceladus' Water Vapor Plume. *Science.* 2006;311(5766):1422-1425.
88. Broadfoot AL, BELTON MJS, TAKACS PZ, et al. Extreme Ultraviolet Observations from Voyager 1 Encounter with Jupiter. *Science.* 1979;204(4396):979-982.
89. Klingelhöfer G, Morris RV, Bernhardt B, et al. Jarosite and Hematite at Meridiani Planum from Opportunity's Mössbauer Spectrometer. *Science.* 2004;306(5702):1740-1745.
90. Baron D, Palmer CD. Solubility of jarosite at 4–35 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1996;60(2):185-195.
91. Ehlmann BL, Mustard JF, Swayze GA, et al. Identification of hydrated silicate minerals on Mars using MRO-CRISM: Geologic context near Nili Fossae and implications for aqueous alteration. *Journal of Geophysical Research: Planets.* 2009;114(E2):n/a-n/a.
92. Farrand WH, Glotch TD, Rice Jr JW, Hurowitz JA, Swayze GA. Discovery of jarosite within the Mawrth Vallis region of Mars: Implications for the geologic history of the region. *Icarus.* 2009;204(2):478-488.
93. Brown ME, Hand KP. Salts and Radiation Products on the Surface of Europa. *The Astronomical Journal.* 2013;145(4):110.
94. Christner BC, Royston-Bishop G, Foreman CM, et al. Limnological conditions in Subglacial Lake Vostok, Antarctica. *Limnology and Oceanography.* 2006;51(6):2485-2501.
95. Hand KP, Murray AE, Garvin JB, et al. Report of the Europa Lander Science Definition Team. In. Washington, DC: NASA; 2017:264 pp.
96. Driscoll RL, Leinz RW. Methods for Synthesis of Some Jarosites: Techniques and Methods 5-D1. In: Interior UDot, ed. Reston, VA: US Geological Survey; 2005:5 pp.
97. Zubarev RA, Makarov A. Orbitrap Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry.* 2013;85(11):5288-5296.
98. Makarov A, Denisov E, Lange O, Horning S. Dynamic Range of Mass Accuracy in LTQ Orbitrap Hybrid Mass Spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry.* 2006;17(7):977-982.
99. Hashir MA, Stecher G, Mayr S, Bonn GK. Identification of amino acids by material enhanced laser desorption/ionisation mass spectrometry (MELDI-MS) in positive- and negative-ion mode. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2009;279(1):15-24.
100. Nishikaze T, Takayama M. Cooperative effect of factors governing molecular ion yields in desorption/ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry.* 2006;20(3):376-382.
101. Nishikaze T, Takayama M. Study of factors governing negative molecular ion yields of amino acid and peptide in FAB, MALDI and ESI mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry.* 2007;268(1):47-59.
102. Nitta S, Kawasaki H, Suganuma T, Shigeri Y, Arakawa R. Desorption/Ionization Efficiency of Common Amino Acids in Surface-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry (SALDI-MS) with Nanostructured Platinum. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2013;117(1):238-245.
103. Sanders JD, Grinfeld D, Aizikov K, Makarov A, Holden DD, Brodbelt JS. Determination of Collision Cross-Sections of Protein Ions in an Orbitrap Mass Analyzer. *Analytical Chemistry.* 2018;90(9):5896-5902.
104. Cui J, Yelle RV, Vuitton V, et al. Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus.* 2009;200(2):581-615.

Laura Selliez

Optimisation de l'analyse de la matière organique à l'aide d'un nouveau spectromètre de masse basé sur le CosmOrbitrap dans un contexte de future mission spatiale

Résumé :

La spectrométrie de masse joue un rôle clef dans l'exploration spatiale, notamment dans la caractérisation de la matière organique présente sur de nombreux objets du Système Solaire. Dans ce manuscrit, l'accent est particulièrement mis sur Titan, présentant une chimie organique complexe initiée dans son ionosphère et se répercutant jusqu'à sa surface. Les spectromètres de masse embarqués à bord de la mission Cassini-Huygens ont permis de nombreuses détections de composés organiques. Cependant, les limites instrumentales d'un point de vue analytique poussent la communauté scientifique à se pencher sur de nouvelles techniques de spectrométrie de masse dites à haute résolution (HRMS).

Mon travail de thèse s'est inscrit dans le développement d'un nouveau type d'analyseur en masse basé sur la technologie Orbitrap, instrumentation HRMS de laboratoire, pour une application spatiale. Ce projet se nomme CosmOrbitrap. L'objectif s'est ainsi concentré sur les possibilités d'analyse de la matière organique avec une configuration instrumentale simple et compacte couplant directement l'analyseur CosmOrbitrap à une ionisation par ablation laser (LAb-CosmOrbitrap), dans un contexte de future mission spatiale. L'identification univoque de composés organiques purs ou formant des mélanges complexes, la démonstration des performances en termes de résolution, de précision en masse et d'étude des rapports isotopiques mais également l'influence de la pression sur la résolution en masse obtenue sur des composés organiques sont détaillées dans ce manuscrit. L'analyse de la matière brute d'analogues d'aérosols de Titan synthétisés en laboratoire (tholins) montre un cas d'étude concret sur les capacités du LAb-CosmOrbitrap à permettre une analyse chimique profonde des échantillons représentatifs d'un environnement d'intérêt exobiologique.

Mots clefs : Matière organique, Titan, CosmOrbitrap, Spectrométrie de masse à haute résolution, Exploration spatiale

Analyses of organic matter with a new mass spectrometer based on CosmOrbitrap in the framework of a new space mission

Abstract:

Mass spectrometry is a key tool in space exploration, for the analysis of organic matter of many Solar System bodies. In this dissertation, we mainly focus on Titan. This amazing object in the Solar System shows a very rich organic chemistry from the ionosphere to the surface. Mass spectrometers aboard the Cassini-Huygens spacecraft have allowed the detection of many organic compounds. However, instrumental limits in terms of analytical performances lead scientists to develop new high resolution mass spectrometry techniques (HRMS).

My PhD is rooted to the development of a new high resolution mass analyzer based on the Orbitrap technology, for a space application. This project is named CosmOrbitrap. The efficiency of a simple and compact instrumental version of CosmOrbitrap coupled with a laser ablation ionization process (LAb-CosmOrbitrap) is demonstrated on organic matter analyses in the framework of a future space mission. Univocal identification of pure organics compounds and complex organic mixtures, analytical performances such as mass resolving power, mass accuracy and isotopic abundances determination as well as the impact of the pressure on the mass resolution of organics are part of this dissertation. The study of laboratory analogs of Titan aerosols (named tholins) shows capabilities of the LAb-CosmOrbitrap to provide a deep chemical analysis of exobiological environment.

Key words: Organic matter, Titan, CosmOrbitrap, High resolution mass spectrometry, Space exploration

LPC2E – Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement et de l'Espace
3A avenue de la Recherche Scientifique – 45071 Orléans Cedex 2