



HAL
open science

Fonctionnalisation de surface par nébullisation gazeuse en spectrométrie de masse pour applications senseurs et systèmes antennaires

Antoine Denis

► **To cite this version:**

Antoine Denis. Fonctionnalisation de surface par nébullisation gazeuse en spectrométrie de masse pour applications senseurs et systèmes antennaires. Electronique. Université Rennes 1, 2020. Français. NNT : 2020REN1S093 . tel-03510228

HAL Id: tel-03510228

<https://theses.hal.science/tel-03510228>

Submitted on 4 Jan 2022

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

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

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 601
*Mathématiques et Sciences et Technologies
de l'Information et de la Communication*
Spécialité : *Electronique*

Par

Antoine Denis

Fonctionnalisation de surfaces par nébulisation gazeuse en spectrométrie de masse pour applications senseurs et systèmes antennaires

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 6 novembre 2020

Unité de Recherche : Institut d'Electronique et des Technologies du numéRique (IETR, UMR-CNRS 6164)

Rapporteurs avant soutenance :

M^{me} Valérie VIGNERAS
M^r Eric LEVILLAIN

Professeure – IMS – ENSCBP - Bordeaux INP
Directeur de Recherche CNRS – MOLTECH Anjou – Université d'Angers

Composition du Jury :

Président : M^r Stéphane CORDIER Directeur de Recherche CNRS – ISCR – Université de Rennes 1

Examineurs : M^{me} Aura TINTARU Maître de Conférences – ICR – Université d'Aix-Marseille
M^r Guillaume VAN DER REST Professeur – LCP – Université Paris Sud
M^r Mohamed HIMDI Professeur – IETR – Université de Rennes 1
Dir. de thèse : M^r David RONDEAU Professeur – IETR – Université de Rennes 1
Co-dir. thèse : M^r Xavier CASTEL Professeur – IETR – Université de Rennes 1

Remerciements

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers le Professeur Ronan SAULEAU, Directeur de l'IETR, pour m'avoir accueilli dans son unité de recherche (UMR-CNRS 6164), ainsi qu'envers monsieur le Professeur Eric POTTIER qui en était le Directeur au début de mes travaux de thèse.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Madame la Professeure Valérie VIGNERAS et à Monsieur le Directeur de Recherche Eric LEVILLAIN, pour avoir accepté d'expertiser mon manuscrit de thèse en vue de sa soutenance.

Je remercie Madame la Docteure Aura TINTARU, Monsieur le Professeur Guillaume VAN DER REST, Monsieur le Directeur de Recherche Stéphane CORDIER d'avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à Monsieur le Professeur Mohammed HIMDI pour m'avoir encadré et conseillé efficacement pendant toutes ces années de thèse et d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Que mes deux Directeurs de thèse, Messieurs les Professeurs Xavier CASTEL et David RONDEAU, trouvent ici mes plus vifs remerciements pour la direction qu'ils ont su donner à l'orientation de mes travaux de recherche.

Les résultats présentés ici ont pu être obtenus grâce à de nombreuses actions collaboratives. Les composés chimiques ont été fournis par Monsieur Stéphane CORDIER de l'ISCR de l'Université de Rennes 1 (UMR-CNRS 6226). Les travaux analytiques en Spectrométrie de Masse ont été réalisés grâce à la formation et l'aide apportées par Monsieur Thomas DELHAYE, Ingénieur d'Etudes au sein de la plateforme M²ARS de l'IETR. Certaines études de réactivité ont été menées au sein du Groupe de Recherche en Spectrométrie de Masse de l'Université de Mons avec le soutien de Messieurs Pascal GERBEAUX et Julien DE WINTER. Le savoir-faire acquis dans la réalisation de monocouches assemblées doit beaucoup à Messieurs Olivier ALEVEQUE et Eric LEVILLAIN de l'unité de recherche MOLTECH Anjou et à Monsieur Emmanuel JACQUES de l'IETR. Que toutes ces personnes trouvent ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Merci aux membres du laboratoire, au pôle Mécanique, au pôle Electronique, pour leur bienveillance, leur savoir-être mais aussi pour leurs très belles implications dans la vie du laboratoire ainsi que pour leurs compétences indispensables.

Enfin, je dédie cette thèse à mon papa, à ma maman, à mes sœurs et à mes ami(e)s.

Antoine

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 - Généralités sur la Spectrométrie de Masse	13
I. Introduction	13
II. L'électronébulisation assistée pneumatiquement ou electrospray (ESI)	18
1. Production des gouttelettes chargées	18
2. Le processus électrochimique inhérent à l'ionisation electrospray	20
3. Evolution des gouttes chargées et formation des ions gazeux partiellement désolvatés	22
4. Désolvatation suprathermique et dissociation d'ions par collision	23
III. L'analyseur à filtre ionique quadripolaire ou quadripôle	25
1. Fonctionnement de l'analyseur quadripolaire en mode balayage pour l'obtention de spectres de masse	25
2. Le quadripôle fonctionnant seulement en radiofréquence et la spectrométrie de masse MS-MS	33
3. Le processus d'activation collisionnelle en MS-MS	38
IV. L'analyseur à temps de vol	43
V. Les analyseurs à résonance cyclotronique des ions et transformée de Fourier	49
VI. Les effets d'énergie interne en spectrométrie de masse	52
1. Vitesse de réaction et abondance des ions fragments	52
2. Les constantes de vitesse des réactions unimoléculaires	54
VII. Spectrométrie de masse préparative et méthode dite de « Soft-Landing »	56
1. Régimes d'énergie des ions dédiés au soft-landing	57
2. Instrumentation mise en œuvre en soft-landing	60
3. Surfaces de dépôt et ions sélectionnés pour le soft-landing	64
VIII. Conclusion	66
Chapitre 2 – Analyse chimique et étude de réactivité par spectrométrie de masse des clusters d'halogénures de molybdène (II)	75
I. Introduction	75
II. Les clusters de molybdène	76
III. Partie expérimentale	80
1. Spectrométrie de Masse Haute Résolution (HRMS et CID-HRMS-MS)	80
2. Spectrométrie de masse Ultra Haute Résolution (UHRMS)	81

3. Spectrométrie de masse Medium Résolution (MRMS et CID-MRMS-MS)	82
4. Spectrométrie de masse High Definition (HDMS et CID-HDMS-MS)	83
5. Spectrométrie de masse par Desorption ElectroSpray Ionization (DESI-HRMS)	83
6. Système de dépôt d'ions électrosprayés	84
IV. Spectrométrie de masse en ionisation electropray négative dans l'acétonitrile, des clusters d'halogénures de molybdène(II)	85
1. Identifications par spectrométrie de masse	85
2. Comportement intrinsèque des motifs à clusters à 24 électrons	91
3. Comportement intrinsèque des motifs à clusters à 23 électrons	96
V. Spectrométrie de masse en ionisation electropray négative dans le méthanol des clusters d'halogénures de molybdène(II)	103
VI. Dépôt ambiant par electropray de motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ pour la modification de surface	109
VII. Conclusion	114

Chapitre 3 – Les transducteurs millimétriques pour les applications senseurs et systèmes antennaires	118
I. État de l'art des capteurs communicants H.F.	118
1. La mesure par modulation en amplitude et en phase	118
2. Les capteurs de gaz pour une intégration passive ou active	123
II. Les transducteurs HF millimétriques	127
1. Choix des technologies	127
2. Composant passif	128
a) Transducteur millimétrique communicant pour caractérisation de couche active	128
b) Capteur un port à reconfiguration chimique communicant	135
c) Capteur à deux ports à reconfiguration chimique	146
d) Diviseur de puissance à reconfiguration chimique	154
3. Composants actifs	160
a) Oscillateur à boucle (oscillateur à contre-réaction)	161
b) Antenne oscillatrice	166
III. Conclusion	175

Chapitre 4 – Fonctionnalisation des surfaces par spectrométrie de masse préparative de type Soft-landing	178
I. Dispositif instrumental dédié aux expériences de soft-landing	178
II. Influence de l'optique du spectromètre de masse sur le comportement des ions de la leucine enképhaline	182
1. Réactivité de l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline sous CID basse énergie	182
2. Evaluation du comportement du faisceau d'ions m/z 556 dans le spectromètre de masse	186
3. Evaluation de la distribution d'énergie interne des ions de la leucine enképhaline	189
III. Simulation des trajectoires dans la zone de soft-landing par le logiciel SIMION®	195
1. Modélisation du spectromètre de masse	195
2. Simulation des trajectoires d'ions	198
IV. Réalisation du dépôt par soft-landing de motifs à clusters $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ et des ions fragments $[Mo_6Cl_{13}]^-$	206
1. Préparation des surfaces-cibles	206
2. Dépôts par soft-Landing	208
VI. Conclusion	214
Conclusion Générale	217

Introduction Générale

La surveillance de la qualité de l'air est un enjeu sociétal qui n'est plus à démontrer. La détection d'espèces chimiques gazeuses toxiques est aussi un défi technologique qui doit répondre à différents besoins tels que la protection des salariés de l'industrie vis à vis d'une exposition accidentelle à des substances dangereuses, la mise en place de seuils d'alerte aux pollutions environnementales et urbaines, ou encore, la détection d'explosifs dans le cadre de la sécurité civile ou militaire et de la lutte anti-terroriste. Dans la mise en évidence de la présence d'espèces chimiques dans l'atmosphère, on distingue généralement deux types de technologie : celle des analyseurs et celle des capteurs chimiques. Les analyseurs sont des systèmes assez complexes associés à une instrumentation scientifique regroupant les chromatographes et les spectromètres. Ils peuvent fournir une analyse relativement complète de la composition moléculaire d'une atmosphère déterminée, aux travers de mesures sensibles, sélectives et précises. Cependant, leurs coûts de fonctionnement et d'investissement dont les derniers sont souvent supérieurs à 20 k€, peuvent être considérés comme prohibitifs au regard de leur utilisation. Leur encombrement et leur consommation énergétique en fonctionnement constituent parfois un frein à leur déploiement. Les capteurs chimiques, offrent quant à eux une alternative à l'utilisation des analyseurs, parce qu'ils peuvent fonctionner en continu avec un temps de réponse suffisamment court, être miniaturisables et associés à un coût de production relativement faible.¹⁻³ De plus, ils permettent souvent d'éviter de procéder à une étape de prélèvement d'échantillons avant analyse.

Ainsi que l'illustre la **Figure 1**, un capteur chimique ou *chemical sensor* (pour sa version anglophone), est généralement constitué d'une couche sensible permettant la reconnaissance d'une espèce à détecter par interaction physique (physisorption) ou réactions chimiques de molécules avec un matériau sensible déposé sur un support (substrat) dont la modification des propriétés chimiques sera traduite en termes de grandeurs physiques à un système de mesures.

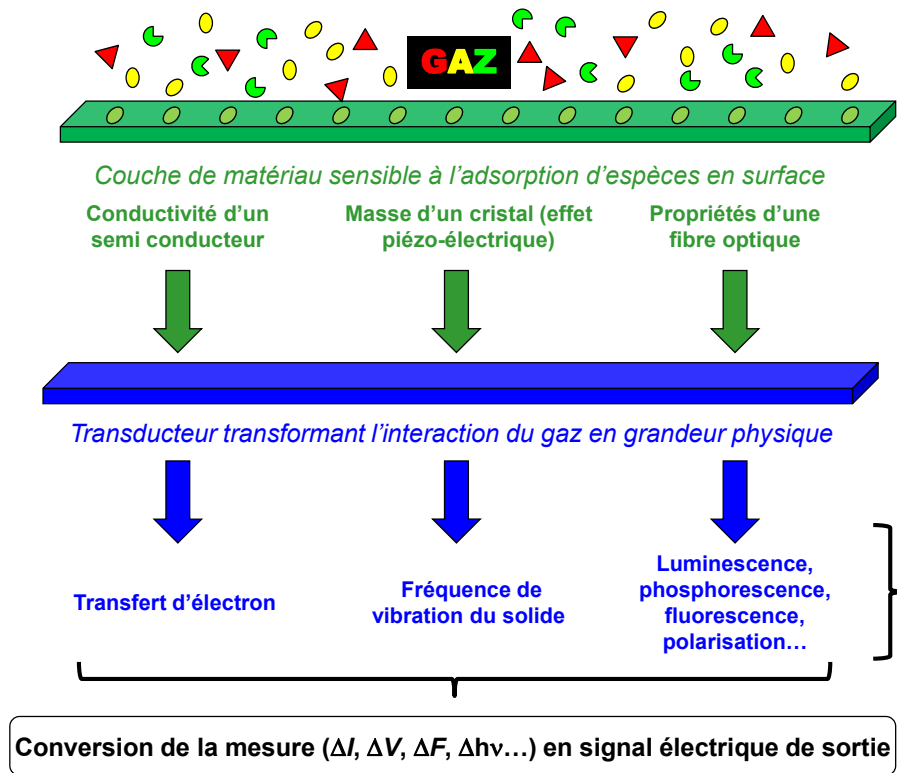


Figure 1 : Description schématique du principe de fonctionnement d'un capteur chimique

Il est possible de proposer un classement non exhaustif des capteurs chimiques de gaz en fonction du processus de transduction du signal mis en œuvre au sein d'un système.⁴ On peut donc décrire :

- **Les capteurs électrochimiques.**^{5,6} Ce groupe est constitué des capteurs potentiométriques à électrolyte solide et des capteurs ampérométriques de gaz.^{7,8} Les premiers font appel à la mesure d'une différence de potentiels entre une partie du capteur et une électrode de référence, conduisant à la détermination d'une force électromotrice (FEM) de la pile ainsi constituée qui dépend de la pression partielle du gaz cible, le gaz de référence étant généralement l'air ambiant. Les seconds sont associés à la mesure d'un courant limite de diffusion d'un gaz s'oxydant ou se réduisant à la surface d'une électrode de travail dont le potentiel est fixé par une électrode de référence. Le courant de diffusion dans un électrolyte approprié, puis au travers d'une membrane, est alors directement proportionnel à la concentration de gaz dans l'atmosphère. Les capteurs électrochimiques sont le plus souvent utilisés dans l'industrie où les principaux gaz détectés sont essentiellement : O₂, O₃, CO, H₂, Cl₂, NH₃, SO₂, NO, NO₂, NO₃. Leur sensibilité est de l'ordre du ppm (partie par million), voir du ppb (partie par billion). La durée de vie des cellules de détection qui en sont équipées est d'environ deux ans avec une nécessité de recalibration annuelle.
- **Les capteurs à base de matériaux semiconducteurs.**^{9,10} Leur principe général de fonctionnement est basé sur la variation de conductivité de la surface du capteur due à l'adsorption des gaz sur la couche sensible constituée de matériaux semiconducteurs à oxydes

métalliques ou organiques. Dans le cas d'un semiconducteur de type p , si le gaz adsorbé est un accepteur d'électrons (O_2 , O_3 , Cl_2 , SO_2 , NO , NO_2 , $NO_3\dots$), la conductivité du film va augmenter avec le nombre de charges positives formées en surface suite au processus de transfert d'électrons. Dans le cas d'un matériau semiconducteur de type n , c'est la diminution de la densité de charges négatives de la surface active qui conduit à une diminution de la conductivité. Réciproquement, l'adsorption d'un gaz donneur d'électrons (NH_3 , CO , H_2 , $CH_4\dots$), augmente la conductivité des matériaux semiconducteurs de type n . Ceci est dû non seulement aux propriétés réductrices de ces gaz vis-à-vis de la couche sensible, mais aussi, aux phénomènes d'adsorption compétitive qui annulent des effets des gaz accepteurs d'électrons. Dans ce contexte, on observe l'effet inverse pour les matériaux semiconducteurs de type p . Les capteurs à semiconducteurs utilisent des oxydes métalliques simples comme SnO_2 , TiO_2 , $MgO\dots$, et d'autres plus complexes, comme WO_3 , $Ga_2O_3\dots$ ^{11,12,13} L'inconvénient de ces matériaux est qu'ils conduisent à une faible sélectivité des capteurs et qu'ils imposent une température de fonctionnement relativement élevée (supérieure à $200\text{ }^\circ C$), ce qui les rend difficilement compatibles avec une miniaturisation globale du système et un fonctionnement autonome en énergie. Les capteurs à semiconducteurs organiques utilisent le plus souvent des matériaux sensibles à base de phtalocyanines ou de porphyrines de zinc ou de cuivre. Ils sont associés à la détection de NO_2 , SO_2 , O_3 et différents halogènes. Leur intérêt est d'être insensibles à la présence d'hydrocarbures et d'être associés à une température de fonctionnement plus faible (inférieure à $150\text{ }^\circ C$) que celle des capteurs à oxydes métalliques. Plus récemment, des capteur nommés « *chemoresistors* » ont été développés.¹⁴ Ils se composent d'une ou de plusieurs paires d'électrodes en contact avec une couche de polymère conducteur dont la conductivité dépend fortement de leurs niveaux de dopage, celui-ci étant modifié par des interactions spécifiques et des réactions chimiques avec de nombreux analytes à température ambiante. Le changement de la résistance électrique du matériau de détection est mesuré en sortie de dispositif. Un simple ohmmètre suffit alors pour recueillir les données. Un courant ou un potentiel constant est appliqué sur le capteur et la mesure s'effectue *via* un changement de potentiel ou de courant. Les surfaces actives sont généralement constituées de polymères conducteurs (polypyrroles, polythiophènes...) à l'état nanostructuré, si ces matériaux organiques sont associés avec des nanotubes de carbone, nickel ou silicium...¹⁵

- **Les capteurs à transistors à effet de champ ou GasFET (FET pour *Field Electric Transistors*).**¹⁶ Dans ce cas, la détection de gaz est associée à une variation du potentiel seuil ΔV appliquée à une électrode par rapport à un état de référence pour détecter le passage d'un courant d'intensité déterminée à travers le capteur exposé à l'air. En fait, l'adsorption d'un gaz à la surface d'une électrode en forme de grille, conduit à la formation d'un dipôle qui

modifie le travail de sortie des électrons. Ce potentiel d'interface ainsi créé, s'ajoute à la valeur de potentiel seuil qui est retenue lorsque le capteur n'est pas exposé à une atmosphère à déterminer, la valeur de ΔV pouvant être associée à la nature de la molécule gazeuse adsorbée.¹⁷ Pour les GasFET, la grille d'électrode peut être constituée d'un métal comme le palladium pour la détection d'hydrogène (H₂), d'oxydes métalliques pour les gaz comme CO et H₂, ou de différents matériaux organiques comme les phtalocyanines ou les polymères conducteurs comme les polythiophènes ou les polypyrroles.^{15,18,12,19} Des sensibilités de détections inférieures au ppm sont souvent mentionnées.

- **Les capteurs gravimétriques.** Ils sont caractérisés par des transducteurs piézoélectriques constitués d'un matériau dont les propriétés physiques dépendent du dépôt d'une espèce chimique à leur surface. Le phénomène de piézoélectricité est lié d'une part, à l'apparition d'une polarisation électrique au sein d'un matériau diélectrique anisotrope, sous l'effet d'une contrainte mécanique liée à une force convenablement dirigée (sous forme de pression, d'accélération ou de vibration) et d'autre part, et de façon réversible, à une déformation du matériau sous l'action d'un champ électrique.^{20,21} Les capteurs à microbalance à quartz (QCM ou *QMB sensors* pour *Quartz Crystal MicroBalance sensors*) sont constitués d'une lame de quartz (SiO₂) taillée sous un angle cristallographique déterminé et placée entre deux électrodes entre lesquelles est appliquée une tension alternative. En tant que matériau piézoélectrique, le quartz peut osciller à une fréquence définie grâce à l'application de cette tension appropriée entre ces deux électrodes métalliques. La fréquence d'oscillation peut être affectée par l'ajout ou le retrait de petites quantités de molécules à la surface de l'électrode. Dans le cas des capteurs à gaz, le décalage relatif de la fréquence de résonance va dépendre de la masse de l'espèce chimique adsorbée à la surface de l'électrode. La sélectivité de l'interaction dépendra donc de la nature et de la structuration du matériau constitutif de l'électrode, l'objectif étant de privilégier certaines interactions avec des gaz déterminés. Dans ce contexte, le dépôt de polymères conducteurs ou de nanocomposés hybrides organiques/inorganiques permet d'avoir accès à des surfaces actives avec des sensibilités de détections inférieures au ppm.²² La mise à profit du phénomène de piézoélectricité pour la détection chimique à également permis de générer un nouveau type de capteurs à gaz basés sur la transduction d'une onde acoustique de surface (SAW pour *Surface Acoustic Wave*).²³ Une onde acoustique de surface est générée sur un substrat piézoélectrique à la surface duquel des électrodes en structures interdigitées ont été déposées. L'adsorption sélective d'un gaz sur un matériau spécifique déposé sur le substrat piézoélectrique, modifie la masse et la conductivité superficielle de la couche formée, ce qui influe sur les caractéristiques de propagation des ondes acoustiques qui se propagent à sa surface.²⁴ Comme dans le cas des

microbalances à quartz, c'est la variation de la fréquence de résonance du cristal qui est mesurée et reliée à la masse des substances adsorbées, la sélectivité de la détection étant liée à la composition chimique et à la structuration du matériau de surface.^{25,26} Ces capteurs sont souvent mis en œuvre pour l'analyse de composés organiques volatils et d'explosifs.²⁷

- **Les capteurs optiques.**^{28,29} Ils utilisent les conditions de guidage de la lumière dans une fibre optique. Celles-ci sont influencées par la modification des propriétés d'une couche sensible aux gaz qui est située soit à l'extrémité de la fibre, soit le long de la fibre. Pour la détection en bout de fibre, la lumière excitatrice est conduite jusqu'à l'extrémité de la fibre où elle interagit avec le matériau sensible. La présence d'espèces chimiques à la surface de cette dernière, modifie ses propriétés de réfraction ou les caractéristiques de ses spectres de fluorescence ou de phosphorescence, ce qui induit la propagation d'une lumière émise différente de la lumière excitatrice. Dans le cas de la détection par ondes évanescentes, la gaine de la fibre est remplacée par un revêtement de polymère(s) ayant des propriétés d'absorption de la lumière circulant dans le cœur de la fibre qui varient en fonction de l'espèce chimique gazeuse interagissant avec le matériau.^{30,31} L'indice optique du matériau qui forme la gaine est modifié par l'espèce chimique adsorbée spécifiquement à sa surface conduisant à une perte de la puissance lumineuse traversant la gaine. Il est alors évident que le matériau choisi doit avoir des propriétés optiques et d'interactions chimiques spécifiques.³²
- **Les capteurs catalytiques.**³³ Leur fonctionnement est lié à la mesure d'une augmentation de température suite à l'exothermicité de la réaction de combustion du gaz au contact d'un catalyseur à base de platine ou de palladium.³⁴ Un fil de platine va alors être utilisé pour maintenir une température élevée du capteur lors de l'initiation de la phase de combustion et de mesure de l'augmentation de température *via* la variation de sa résistance mesurée à l'aide d'un pont de Wheatstone. Précisons que ce type de capteurs sert presque exclusivement à la détection de gaz de combustion et a une durée de vie limitée selon le type de catalyseur utilisé.^{35,36}

Les descriptions des différents types de capteurs qui ont été réalisées (voir *supra*), montrent que la constitution de la couche sensible est en relation étroite avec la mise en œuvre de métaux, l'utilisation d'oxydes métalliques ou la fonctionnalisation de surface par des polymères organiques conducteurs. Cependant, assez récemment, il a été montré que l'utilisation de clusters d'atomes métalliques constitués d'éléments de transition dans leur bas degré d'oxydation, pouvait être une voie d'élaboration originale de couches sensibles de capteurs, au regard des propriétés physico-chimiques de ces précurseurs de matériaux. Par exemple, des études réalisées à partir de clusters de type Au-Ag, ont mis en évidence la possibilité de considérer avec intérêt ces motifs dans l'élaboration de capteurs

de gaz.³⁷ En effet, les propriétés d'adsorption de molécules gazeuses comme CO, NO ou HCN par ces motifs (voir **Figure 2**), induiraient des modifications importantes de leurs propriétés électroniques associées à des variations notables de leur conductivité électrique et à des processus de transferts de charge au sein des clusters.^{38,39,40,41}

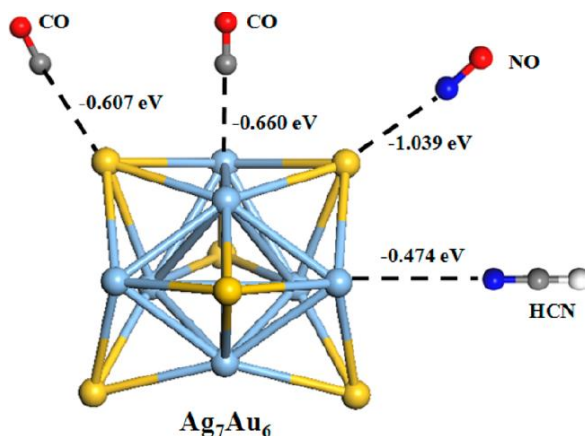


Figure 2 : Représentation des configurations d'interactions les plus stables entre le cluster Ag_7Au_6 et différentes molécules gazeuses telles que CO, NO et HCN. Les valeurs numériques représentent l'exothermicité du processus d'adsorption (exprimée en eV). Les atomes d'or sont indiqués en jaune, ceux d'argent en bleu.³⁷

Dans ce contexte, nous avons pris appui sur la chimie des clusters octaédriques de molybdène basés sur des motifs de type M_6L_{14} où M est le métal (Mo) et L les ligands halogénés (Cl, Br, ou I), pour proposer l'élaboration de la couche sensible de capteurs de gaz. En effet, les modifications caractéristiques de leurs propriétés physiques (conductivité électrique, processus de transferts de charge ...), laissent présager de l'intérêt qu'il peut y avoir à les considérer comme des candidats potentiels à l'élaboration d'une couche sensible de capteurs de gaz.

Un des premiers objectifs des travaux de thèse qui sont décrits dans ce manuscrit, a été de mettre en évidence la spécificité des interactions de ces clusters octaédriques de molybdène avec certaines molécules organiques comme le méthanol ou l'acide formique. Ces interactions ont été révélées à l'aide de la spectrométrie de masse par ionisation electrospray. Cette méthode d'analyse a ensuite été utilisée pour déposer les clusters octaédriques de molybdène ionisés afin d'élaborer la couche de matériau sensible à la présence d'espèces gazeuses à détecter.

En effet, dans la conception d'un capteur, la mise en forme de toute surface sensible, fait partie des étapes à considérer avec attention, car les techniques utilisées vont influencer sur sa composition chimique et sa structuration. Les méthodes utilisées pour la préparation de surfaces modifiées sont regroupées selon deux types de procédé que l'on nomme « voie sèche » et « voie humide ». Le procédé dit par voie sèche intègre les méthodes de dépôt par voie gazeuse ou par plasma telles que la

gravure par bombardement d'ions de plasma ou l'implantation ionique (*Phase Vapor Deposition*).⁴² Ce procédé inclut aussi le dépôt de couches minces par croissance épitaxiale (*Epitaxial Crystal Growth*) en phase vapeur de matériaux évaporés sous vide.⁴³ Ces méthodes utilisées pour le recouvrement de support par des atomes ou pour l'introduction d'un dopant au sein du support, sont particulièrement utilisées en microélectronique. Cependant, les températures élevées et les courants électriques à haute tension nécessaires à la mise en œuvre de ces procédés par voie sèche, limitent les possibilités de fonctionnalisation de surface. Le matériau d'apport doit en effet avoir une pression de vapeur saturante élevée et être thermiquement stable. Comme le matériau support, il doit aussi tolérer le transfert d'énergie cinétique en énergie interne lié à l'impact à haute énergie sur la surface à modifier. Ceci limite donc la complexité de la structure chimique de l'agent fonctionnalisant lors de la modification de surface. Pour circonvenir à cette limitation, la voie humide est privilégiée. Avec ce procédé, le matériau de modification est soit liquide, soit dissous dans la solution accueillant le support à fonctionnaliser. On évoque d'avantage cette modification en termes de revêtements de surface à l'échelle moléculaire ou de couches minces. Les techniques mises en œuvre utilisent la voie électrolytique ou la voie chimique. Dans le premier cas, une différence de potentiel appliquée entre deux parties distinctes du système de dépôt permettra de réaliser des dépôts d'ions élémentaires ou moléculaires qui se neutraliseront sur la surface. Les revêtements se distingueront par la nature de l'espèce neutre présente en surface et par l'épaisseur du dépôt (couche mince de l'ordre du micromètre ou couche épaisse supérieure à 10 µm). Par la voie chimique, l'agent de modification est dissous dans la solution d'immersion de la surface (*Dip Coating*) où il interagit avec elle grâce à la présence de groupements polaires au niveau de sa structure moléculaire.⁴⁴ Remarquons que lorsque les espèces fonctionnalisant la surface s'auto-organisent entre elles (par liaisons hydrogène, interactions hydrophobes ou de Van der Waals), elles forment des couches représentant un état particulier de la matière. Ces monocouches auto-assemblées (SAMs pour *Self-Assembled Monolayer Surfaces*) présentent une dimension monomoléculaire dans leur épaisseur tout en relevant de la chimie supramoléculaire de par leur auto-organisation.⁴⁵ Si la voie humide permet d'avoir accès à des entités de structures chimiques complexes élargissant le champ d'applications des surfaces modifiées, elle ne conduit pas à des dépôts aussi réguliers que par voie sèche et elle impose un cahier des charges très strict. En effet, le précurseur moléculaire de fonctionnalisation doit posséder, soit un groupement électro-actif pour le dépôt d'ions électrochimiquement induit, soit une fonction d'ancrage pour son accroche chimique au support immergé. Rappelons à ce propos qu'à l'opposé, dans le cas de la voie sèche, l'implantation ou la projection des éléments de dépôt ne nécessite pas d'inclure une fonctionnalité chimique *ad hoc* au sein de l'entité de modification. Mais, dans tous les cas, le revêtement ne concerne que des espèces neutres en surface ou dans le matériau immobilisé. Les caractéristiques des surfaces sensibles d'un capteur sont ainsi étroitement liées à la méthode de dépôt.

Dans le cadre des présents travaux de thèse, nous avons donc choisi de combiner les avantages de ces deux voies de modification de surfaces traditionnellement mises en œuvre. Le concept directeur est d'utiliser des entités moléculaires complexes ionisées par voie humide et déposées *in situ* par voie sèche (par pulvérisation ou *spray*) sur des cibles inorganiques et/ou organiques. C'est la raison pour laquelle la spectrométrie de masse a été choisie comme méthode de dépôt, alors qu'elle a aussi été considérée comme la technique analytique la mieux adaptée à l'étude de la réactivité des précurseurs moléculaires des matériaux constitutifs de la couche sensible à réaliser. Ce sont d'abord les possibilités offertes par l'utilisation d'une source electrospray (ESI) dont la nébulisation en gouttelettes chargées est dirigée à pression atmosphérique, vers une cible positionnée sous le spray,^{46,47} qui ont été utilisées. Il est clair que la spectrométrie de masse a été une des méthodes expérimentales qui a été la plus mise à contribution dans la cadre de ces travaux de thèse, que ce soit dans la mise en évidence de la réactivité chimique des clusters ou dans l'élaboration des couches sensibles. C'est pour cette raison que nous en proposons une description assez détaillée, qui sera présentée dans le **Chapitre 1** de ce manuscrit.

Cette méthode s'avérant *a priori* la plus efficace pour l'élaboration des dispositifs à tester, elle est présentée dans le **Chapitre 2** du manuscrit, en relation avec l'étude de réactivité des clusters sous ionisation electrospray.

Comme la très grande majorité des capteurs chimiques de gaz, doit intégrer une transmission de la mesure sous forme de signal électrique en sortie de systèmes avant l'étape de traitement. Il existe donc très peu de capteurs chimiques de gaz sans fil (*Wireless Sensors*). C'est ce concept de capteurs communicants que nous avons choisi de développer. Nous avons ainsi considéré la possibilité de mettre en œuvre une transduction du signal par ondes millimétriques parce que la variation des caractéristiques diélectriques du matériau de surface pouvait être associée à une interaction spécifique avec un composé gazeux au travers de l'analyse des paramètres de répartition S_{ij} du dispositif millimétrique et/ou de son diagramme de rayonnement. Le **Chapitre 3** de ce manuscrit présentera ainsi la mise en œuvre des différents transducteurs millimétriques développés ; ce qui permettra d'ouvrir la voie à la conception de nouveaux capteurs communicants obtenus grâce à la fonctionnalisation de surface par nébulisation gazeuse en spectrométrie de masse pour applications senseurs et systèmes antennaires.

Enfin, comme la perspective de l'élaboration d'un dépôt de clusters chargés avec une très haute pureté devrait être envisagée pour optimiser les performances du capteur, nous avons choisi de mettre à profit les possibilités de modification d'un spectromètre de masse disponible au laboratoire en le détournant sa vocation première de dispositif d'analyse chimique vers une utilisation dans le domaine de la modification de surface.⁴⁸ Cette technique connue sous le nom de « *Ion Soft-Landing* » consiste plus précisément en un atterrissage en douceur d'espèces ioniques intactes grâce à un régime de

collisions hyperthermales (à faible énergie cinétique) au niveau de la surface d'une cible introduite dans le vide d'un spectromètre de masse.^{49,50} Dans ce contexte, les molécules déposées (par neutralisation des ions en surface) restent intactes quel que soit le degré de stabilité lié à l'organisation de leur structure chimique à l'échelle moléculaire ou même supramoléculaire. Mentionnons que dans certains cas, les espèces ioniques chimiques déposées ne se neutralisent pas si l'ion est piégé sur une surface préalablement préparée par dépôt de couches minces organiques ou de SAMs. Cette partie des travaux de thèse qui devra constituer la pierre angulaire de la mise en œuvre de nouveaux capteurs communicants, sera présentée dans le **Chapitre 4** de ce manuscrit.

Le plan adopté pour la présentation de ces travaux de thèse est donc le suivant :

Introduction générale

Chapitre 1 - Généralités sur la Spectrométrie de Masse.

Chapitre 2 - Analyse chimique et étude de réactivité par spectrométrie de masse des clusters d'halogénures de molybdène(II)

Chapitre 3 - Les Transducteurs Millimétriques pour les Applications Senseurs et Systèmes Antennaires

Chapitre 4 - Fonctionnalisation des surfaces par spectrométrie de masse préparative de type Soft-landing.

Conclusion générale

REFERENCES

- (1) Cattrall, R. W.: *Chemical sensors*; Oxford University Press: Oxford, **1997**.
- (2) Gründler, P.: *Chemical sensors*; Springer: Berlin, **2007**.
- (3) Gründler, P. Chemical sensors. *ChemTexts* **2017**, 3, 16.
- (4) Hunter, G. W.; Akbar, S.; Bhansali, S.; Daniele, M.; Erb, P. D.; Johnson, K.; Liu, C.-C.; Miller, D.; Oralkan, O.; Hesketh, P. J.; Manickam, P.; Vander Wal, R. L. Editors' Choice—Critical Review—A Critical Review of Solid State Gas Sensors. *Journal of The Electrochemical Society* **2020**, 167, 037570.
- (5) Bakker, E. Electrochemical Sensors. *Analytical Chemistry* **2004**, 76, 3285-3298.
- (6) Bogue, R. Terrorism and military actions pose the ultimate challenge to gas sensing. *Sensor Review* **2011**, 31, 6-12.
- (7) Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A. Potentiometric Ion Sensors. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 329-351.
- (8) Stetter, J. R.; Li, J. Amperometric Gas Sensors A Review. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 352-366.
- (9) Morrison, S. R. Semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators* **1981**, 2, 329-341.
- (10) Morrison, S. R. Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators* **1987**, 12, 425-440.
- (11) Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Materials Science and Engineering: B* **2018**, 229, 206-217.
- (12) Wetchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siriwong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Phanichphant, S. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 160, 580-591.
- (13) Yulianto, B.; Gumilar, G.; Septiani, N. L. W. SnO₂ Nanostructure as Pollutant Gas Sensors: Synthesis, Sensing Performances, and Mechanism. *Advances in Materials Science and Engineering* **2015**, 2015, 694823.
- (14) Franke, M. E.; Koplín, T. J.; Simon, U. Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Chemiresistors: Does the Nanoscale Matter? *Small* **2006**, 2, 36-50.
- (15) Bai, H.; Shi, G. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors (Basel)* **2007**, 7, 267-307.
- (16) Lampe, U.; Simon, E.; Pohle, R.; Fleischer, M.; Meixner, H.; Frerichs, H. P.; Lehmann, M.; Kiss, G. GasFET for the detection of reducing gases. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2005**, 111-112, 106-110.
- (17) Burgmair, M.; Frerichs, H. P.; Zimmer, M.; Lehmann, M.; Eisele, I. Field effect transducers for work function gas measurements: device improvements and comparison of performance. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2003**, 95, 183-188.
- (18) Bouvet, M. Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2006**, 384, 366-373.
- (19) Pohle, R.; Simon, E.; Schneider, R.; Fleischer, M.; Sollacher, R.; Gao, H.; Müller, K.; Jauch, P.; Loepfe, M.; Frerichs, H. P.; Wilbertz, C. Fire detection with low power fet gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, 120, 669-672.
- (20) King, W. H. Piezoelectric Sorption Detector. *Analytical Chemistry* **1964**, 36, 1735-1739.
- (21) Asch, G.; Poussery, B.: *Les capteurs en Instrumentation Industrielle* Dunod: Malakoff, **2017**.
- (22) Özmen, A.; Tekce, F.; Ebeoğlu, M. A.; Taşaltın, C.; Öztürk, Z. Z. Finding the composition of gas mixtures by a phthalocyanine-coated QCM sensor array and an artificial neural network. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 115, 450-454.

- (23) Caliendo, C.; Verardi, P.; Verona, E.; D'Amico, A.; Natale, C. D.; Saggio, G.; Serafini, M.; Paolesse, R.; Huq, S. E. Advances in SAW-based gas sensors. *Smart Materials and Structures* **1997**, *6*, 689-699.
- (24) Wohltjen, H. Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors. *Sensors and Actuators* **1984**, *5*, 307-325.
- (25) Wohltjen, H.; Dessy, R. Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 1458-1464.
- (26) Ricco, A. J.; Martin, S. J.; Zipperian, T. E. Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes. *Sensors and Actuators* **1985**, *8*, 319-333.
- (27) Devkota, J.; Ohodnicki, P. R.; Greve, D. W. SAW Sensors for Chemical Vapors and Gases. *Sensors (Basel)* **2017**, *17*, 801.
- (28) Hodgkinson, J.; Tatam, R. P. Optical gas sensing: a review. *Measurement Science and Technology* **2012**, *24*, 012004.
- (29) Bogue, R. Detecting gases with light: a review of optical gas sensor technologies. *Sensor Review* **2015**, *35*, 133-140.
- (30) Leung, A.; Shankar, P. M.; Mutharasan, R. A review of fiber-optic biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007**, *125*, 688-703.
- (31) Lu, J.; Chen, Z.; Pang, F.; Wang, T. Theoretical Analysis of Fiber-Optic Evanescent Wave Sensors. *Proceedings of 2008 China-Japan Joint Microwave Conference, CJMW 2008* **2008**.
- (32) Munkholm, C.; Walt, D. R.; Milanovich, F. P. A fiber-optic sensor for CO₂ measurement. *Talanta* **1988**, *35*, 109-112.
- (33) Firth, J. G.; Jones, A.; Jones, T. A. The principles of the detection of flammable atmospheres by catalytic devices. *Combustion and Flame* **1973**, *20*, 303-311.
- (34) Gentry, S. J.; Jones, T. A. The role of catalysis in solid-state gas sensors. *Sensors and Actuators* **1986**, *10*, 141-163.
- (35) Jang, W.; Park, J.-S.; Lee, K.-W.; Roh, Y. Methane and hydrogen sensing properties of catalytic combustion type single-chip micro gas sensors with two different Pt film thicknesses for heaters. *Micro and Nano Systems Letters* **2018**, *6*, 7.
- (36) Brauns, E.; Morsbach, E.; Schnurpfeil, G.; Bäumer, M.; Lang, W. A miniaturized catalytic gas sensor for hydrogen detection based on stabilized nanoparticles as catalytic layer. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *187*, 420-425.
- (37) Yong, Y.; Li, C.; Li, X.; Li, T.; Cui, H.; Lv, S. Ag₇Au₆ Cluster as a Potential Gas Sensor for CO, HCN, and NO Detection. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 7534-7540.
- (38) Neumaier, M.; Weigend, F.; Hampe, O.; Kappes, M. M. Reactions of Mixed Silver-Gold Cluster Cations Ag_mAu_n⁺ (m + n = 4, 5, 6) with CO: Radiative Association Kinetics and Density Functional Theory Computations. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125*, 104308.
- (39) Neumaier, M.; Weigend, F.; Hampe, O.; Kappes, M. M. Binding Energy and Preferred Adsorption Sites of CO on Gold and Silver-Gold Cluster Cations: Adsorption Kinetics and Quantum Chemical Calculations. *Faraday Discussions* **2008**, *138*, 393.
- (40) Popolan, D. M.; Nössler, M.; Mitrić, R.; Bernhardt, T. M.; Bonačić-Koutecký, V. Tuning Cluster Reactivity by Charge State and Composition: Experimental and Theoretical Investigation of CO Binding Energies to Ag_nAu_m[±] (n + m = 3). *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 951.
- (41) Haeck, J. D.; Veldeman, N.; Claes, P.; Janssens, E.; Andersson, M.; Lievens, P. Carbon Monoxide Adsorption on Silver Doped Gold Clusters. *Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 2103.
- (42) Prabu, R.; Ramesh, S.; Savith, M.; Balachandar, M. *Review of Physical Vapour Deposition (PVD) Techniques*, International Conference on "Sustainable Manufacturing" (ICSM - 2013) at Coimbatore, India, July **2013**, pp.427-434. DOI: 10.13140/RG.2.1.5063.4964.
- (43) Capper, P.; Irvine, S.; Joyce, T.: Epitaxial Crystal Growth: Methods and Materials. In *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*; Kasap, S., Capper, P., Eds.; Springer International Publishing: Cham, **2017**; pp 1-1.

- (44) Wu, L.; Yang, D.; Fei, L.; Huang, Y.; Wu, F.; Sun, Y.; Shi, J.; Xiang, Y. Dip-Coating Process Engineering and Performance Optimization for Three-State Electrochromic Devices. *Nanoscale Research Letters* **2017**, *12*, 390-390.
- (45) Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 1533-1554.
- (46) Badu-Tawiah, A. K.; Wu, C.; Cooks, R. G. Ambient ion soft landing. *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 2648-2654.
- (47) Tata, A.; Salvitti, C.; Pepi, F. From vacuum to atmospheric pressure: A review of ambient ion soft landing. *International Journal of Mass Spectrometry* **2020**, *450*, 116309.
- (48) Laskin, J. Ion-surface collisions in mass spectrometry: Where analytical chemistry meets surface science. *International Journal of Mass Spectrometry* **2015**, *377*, 188-200.
- (49) Verbeck, G.; Hoffmann, W.; Walton, B. Soft-landing preparative mass spectrometry. *Analyst (Cambridge, U. K.)* **2012**, *137*, 4393-4407.
- (50) Laskin, J.; Johnson, G. E.; Warneke, J.; Prabhakaran, V. From Isolated Ions to Multilayer Functional Materials Using Ion Soft Landing. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 16270-16284.

Chapitre 1 - Généralités sur la Spectrométrie de Masse

I. Introduction

La spectrométrie de masse est une méthode d'analyse chimique qui permet de participer à l'identification d'une molécule chimique grâce à la mesure du rapport masse sur charge (m/z) de l'ion formé à partir de l'entité moléculaire neutre, et à la caractérisation des fragments issus de la rupture spontanée ou provoquée de l'édifice ionique détecté. Ainsi que le décrit la Figure 1-1, un spectromètre de masse est constitué essentiellement de trois parties généralement distinctes.

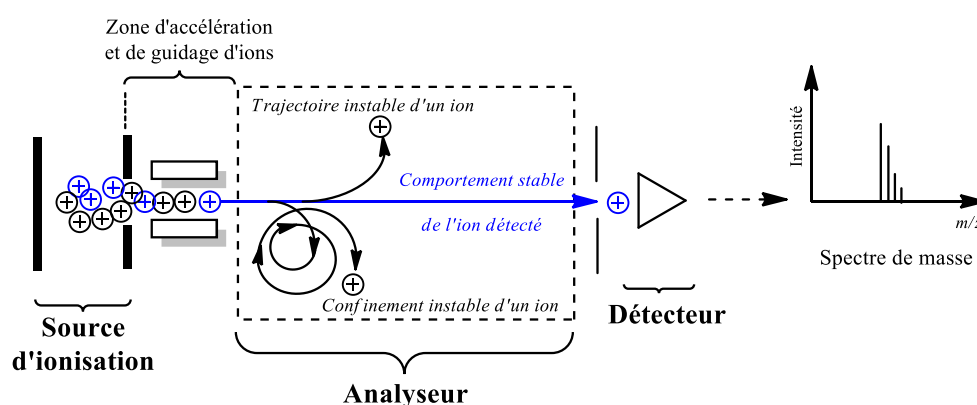


Figure 1-1 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse

On peut ainsi distinguer :

- La source d'ionisation qui permet de produire des ions gazeux à partir d'un composé initialement en phase vapeur, liquide ou solide. Le type de source d'ionisation utilisée dépend des caractéristiques physico-chimiques du composé à analyser (stabilité thermique, solubilité dans des solvants aqueux ou non-aqueux, tension de vapeur...). Le Tableau 1-1 regroupe un certain nombre d'entre elles en y associant les propriétés des analytes auxquels elles apparaissent a priori le plus adaptées. Mentionnons que dans le présent chapitre, seul le fonctionnement de la source electrospray (ESI) sera présenté, car c'est ce dispositif de production d'ions gazeux qui a été utilisé pour les travaux expérimentaux qui seront décrits *infra* dans le manuscrit.
- L'analyseur qui, selon le type de spectromètre de masse, sépare les ions en fonction de leur rapport m/z par l'application d'un champ magnétique, d'un courant continu et/ou alternatif, d'un potentiel électrique ou radiofréquence. Le comportement de l'ion devant être alors compatible avec les caractéristiques de fonctionnement de l'analyseur. Comme le décrit le Tableau 1-2, il existe plusieurs types d'analyseur que l'on peut regrouper selon leur mode de fonctionnement. Les analyseurs à faisceaux d'ions ne sont qu'un lieu de transition des ions

cheminant de la source vers le détecteur. Les analyseurs à piégeage d'ions sont, quant à eux, des dispositifs de confinement d'ions préalables à leur détection. Les analyseurs utilisés dans le contexte de ces travaux de thèse sont le filtre ionique quadripolaire, les dispositifs à temps de vol et à résonance cyclotronique des ions. C'est leur principe de fonctionnement qui fera l'objet d'une description dans ce chapitre.

- Le détecteur qui transforme le signal ionique issu de l'impact sur une surface ou d'un passage au voisinage de plaques réceptrices, en signal électronique pouvant être traité, transformé et stocké. Mentionnons à ce titre, que deux modes de détection existent. Comme reporté dans le Tableau 1-2, ces modes sont associés aux analyseurs qui trient les ions selon la valeur du rapport m/z . Le mode balayage est lié à la nécessité de faire varier l'intensité d'un champ magnétique, électrique ou radiofréquence pour faire interagir séquentiellement les ions présentant différents rapports m/z avec le détecteur. Au contraire, avec le mode sans balayage, c'est un ensemble d'ions de différents rapports m/z qui est détecté avec une valeur fixe du paramètre de fonctionnement de l'analyseur (distance de vol, tension d'une électrode centrale, champ magnétique régnant dans une enceinte...). Le cas échéant, le traitement du signal par transformée de Fourier par exemple, permet de relever les différentes valeurs des rapports m/z des ions.

Remarquons que dans la Figure 1-1, une quatrième partie a été introduite entre la source d'ionisation et l'analyseur. Il s'agit de la zone d'accélération ou de guidage d'ions. C'est elle qui permet d'extraire les ions de la source et de les diriger en direction de l'entrée de l'analyseur, avec une énergie cinétique qui peut être modulée en fonction des tensions appliquées dans cette région ou de la pression qui y règne.

Un spectre de masse tel que celui qui est schématisé dans la Figure 1-1 est donc obtenu en reliant les paramètres de fonctionnement de l'analyseur à la valeur du rapport m/z de la molécule ionisée. Le signal de cet ion est composé de l'ensemble des isotopes des différents éléments constitutifs de l'analyte et le massif isotopique qui en résulte est représentatif des abondances relatives de ces isotopes et une caractéristique de la formule brute de l'ion. La comparaison du massif isotopique expérimental avec une distribution isotopique théorique calculée à partir d'une composition chimique donnée, est un critère d'identification de l'ion détecté. Mentionnons aussi, que dans cet ensemble de pics, le premier d'entre eux, celui qui a le plus faible m/z , ne comporte qu'un isotope par élément. C'est à partir de celui-ci qu'il est possible de déterminer des compositions élémentaires d'ions à partir de la mesure précise de leur rapport m/z . En effet, exception faite de l'atome de carbone pour lequel la masse molaire a été fixée exactement à 12 unités de masse atomique (u), chaque atome constitutif d'une molécule est caractérisé par une valeur non entière de sa masse molaire. Le défaut ou l'excès

de masse par rapport à cette valeur entière est spécifique d'un atome donné. Par exemple, la masse exacte de l'atome d'hydrogène est de 1,007825 u et celle de l'oxygène est de 15,994914 u. Le défaut ou l'excès de masse global d'une molécule par rapport à sa masse entière est donc la somme des défauts ou excès de masses des atomes qui la constituent. Il est ainsi possible d'attribuer une formule élémentaire à une mesure précise de la valeur m/z d'un signal en spectrométrie de masse. C'est ici un critère additionnel d'identification. Précisons cependant qu'une mesure de masse précise ne peut être réalisée sans ambiguïté que si le spectre de masse est suffisamment résolu. La résolution d'un spectre de masse permet de quantifier la qualité de la séparation des signaux pouvant être observés à l'intérieur d'une gamme très réduite de rapport m/z . Ainsi que l'illustre la Figure 1-2, on peut définir la résolution en une vallée séparant deux pics adjacents ou en fonction de la largeur à mi-hauteur d'un seul pic. La valeur de la résolution qui se calcule telle que : $R = \frac{m/z}{\Delta(m/z)}$ (1.1), est caractéristique de l'analyseur utilisé.

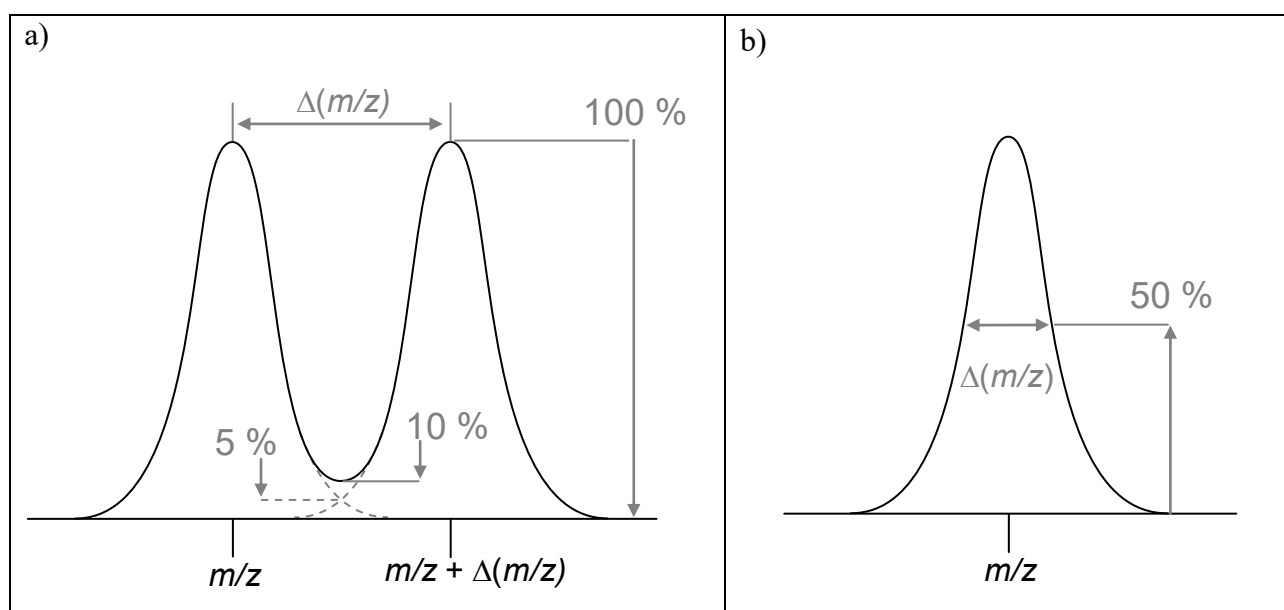


Figure 1-2 : Illustration de la définition d'une résolution à partir de a) la séparation de deux pics adjacents et b) de la largeur à mi-hauteur d'un pic

On remarquera que la spectrométrie de masse est aussi considérée comme une méthode d'analyse quantitative parce que l'intensité du signal détecté est proportionnelle à la quantité de la même espèce chimique ionisée dans la source du spectromètre de masse. De plus, la possibilité de coupler ce dernier avec une technique de séparation chromatographique, a conduit à faire émerger la spectrométrie de masse dans les champs d'applications liés à la détection et la quantification de molécules cibles dans des matrices d'origines biologiques, environnementales, alimentaires, industrielles... ou à la caractérisation de la composition chimique de mélanges complexes.

Méthode	Acronyme	Echantillon			Polarité des molécules			Type d'ions	Applications
		Solide	volatile	thermolabile	Apolaires	Polaires	Polaires à ioniques		
Impact d'électron	EI		x		x	x		Ions moléculaires	Analyse organique
Ionisation chimique	CI		x		x	x		Ions quasi-moléculaires	Analyse organique
Ionisation chimique à pression atmosphérique	APCI		x	x		x		Ions quasi-moléculaires	Analyse organique
Analyse directe en temps réel	DART		x	x		x		Ions quasi-moléculaires	Analyse organique
Ionisation par électro-nébulisation	ESI		x	x		x	x	Ions quasi-moléculaires, multichargés et adduits de cations	Analyse organique et biologique
Ionisation par désorption/électro-nébulisation	DESI		x	x		x	x	Ions quasi-moléculaires, multichargés et adduits de cations	Analyse organique et biologique
Bombardement d'atomes rapides	FAB		x	x		x	x	Ions quasi-moléculaires et adduits de cations	Analyse organique et biologique
Désorption/ionisation laser assistée par matrice	MALDI	x		x		x	x	Ions quasi-moléculaires et adduits de cations	Analyse organique et biologique

Tableau 1-1 : Recensement de quelques sources d'ionisation utilisables en spectrométrie de masse

Catégorie	Spectromètres de masse à faisceau d'ions				Spectromètres de masse à piégeage d'ions			
	Balayage de m/z		Sans balayage de m/z		Balayage de m/z		Sans balayage de m/z	
Méthode de détection								
Analyseurs	Magnéto-électrostatiques	Quadripôle	Temps de vol (TOF)	SpiralTOF	Piège 3D	Piège Linéaire (2D)	FT-Orbitrap	FT-ICR
Gamme de m/z	<u>Moyenne</u> (2500 à 15 000)	Faible (1000 à 4000)	La plus élevée (mode linéaire – jusqu'à 500 000) à moyenne (mode Réflectron - jusqu'à 15 000)	Moyenne (10 à 30 000)	Faible (1000 à 4000)	Faible (1000 à 4000)	Faible (1000 à 4000)	Moyenne à élevée (5000 à 60 000)
Pouvoir de résolution	Très élevé (10^4 à 10^5)	unitaire	Très faible (mode linéaire) à élevé (mode Réflectron – 40 000 à 60 000)	élevé > 60 000	Faible à moyen (1000 à 10 000)	Faible à moyen (1000 à 10 000)	Très élevé > 10^5	Le plus élevé 10^6
Précision de mesure (ppm)	1 à 5	~100	Faible (mode linéaire) à élevée (mode Réflectron ~1 ppm)	~ 1 ppm	Faible à moyenne (100 à 50 ppm)	Faible à moyenne (100 à 50 ppm)	~1ppm	< 1 ppm
Gamme dynamique (m/z)	10^9	10^7	10^2 à 10^6	10^2 à 10^6	10^2 à 10^5	10^2 à 10^5	10^3 à 10^4	10^2 à 10^5
Vitesse d'acquisition (Hz)	0,1 – 20	1 – 20	10^1 à 10^6	10^4 à 10^5	1 - 30	1 - 300	10^{-1} à 10^2	10^{-2} à 10^1
Pression (mbar)	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6} à 10^{-7}	10^{-7}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-10}	10^{-10}

Tableau 1-2 : Principales caractéristiques des analyseurs constitutifs d'un spectromètre de masse

II. L'électronébulisation assistée pneumatiquement ou electrospray (ESI)

Le terme ESI (pour *ElectroSpray Ionization*),^{1,2,3} se réfère à un processus global par lequel un échantillon initialement en solution est d'abord ionisé, puis dispersé dans de fines gouttelettes chargées qui sont elles-mêmes soumises à un transfert de chaleur à pression atmosphérique favorisant leur évaporation, et enfin transféré de la phase gazeuse de la source vers le vide d'un spectromètre de masse.^{4,5,6,7,8} L'addition d'un gaz de nébulisation (généralement l'azote) introduit dans la source à pression atmosphérique et de façon co-axial au capillaire d'introduction, favorise la formation du spray chargé et son évaporation par transfert de chaleur. La conception d'une source ESI et des étapes du processus décrit ci-dessus sont illustrées dans la Figure 1-3.

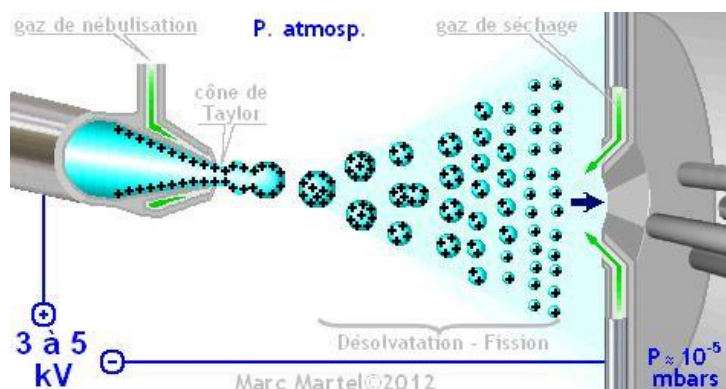


Figure 1-3 : Représentation d'une source electrospray fonctionnant sur le mode de formation d'ions positifs (d'après Marc Martel, Université de Lille)

1. Production des gouttelettes chargées

L'échantillon dilué dans une solution aqueuse de méthanol ou d'acétonitrile additionnée d'un électrolyte, perfuse à l'intérieur d'un capillaire métallique porté à un potentiel de plusieurs kilovolts par rapport à une contre-électrode perforée en son centre et positionnée à quelques millimètres de l'extrémité du capillaire. En ionisation electrospray, les débits de la solution dans le capillaire sont typiquement de l'ordre de 1 à 100 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la différence de potentiel (d.d.p) de 2 à 5 kV. Les lignes de champ qui traversent le dispositif suite à l'application de cette d.d.p, conduisent à une migration électrophorétique des espèces ioniques en solution. En mode d'ions positifs, le potentiel négatif de la contre-électrode va attirer les cations vers la sortie du capillaire et repousser les anions à contre-courant du débit de la solution. En mode négatif, l'extrémité de la solution émergeant du capillaire sera enrichie en charge négative et les contre-cations migreront plus en amont dans la solution. Quelle que soit la polarité de fonctionnement choisie, l'excès de charge accumulée à l'extrémité du capillaire, conduit à une élongation du liquide qui se déforme à l'extrémité du capillaire en direction de la contre-électrode. La tension de surface du liquide s'opposant à la rupture de cohésion de la solution, un

équilibre dynamique s'établit à cause de ces forces opposées ; ce qui participe à la formation d'un cône dit de Taylor,⁹ comme l'illustre la Figure 1-4.

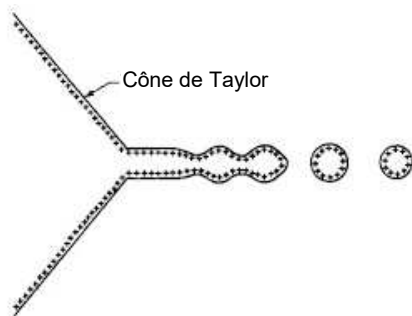


Figure 1-4 : Illustration de la déformation d'une solution émergeant à l'extrémité d'un capillaire ESI et formant un cône dynamique dit de Taylor.⁵

C'est à partir de cette déformation que sont émises des gouttes à forte densité de charges de même polarité. Notons que la mise en place d'un spray grâce à un débit de gaz (air ou azote) coaxial au capillaire permet de favoriser la formation de ce brouillard de gouttes chargées. Smith a exprimé le champ électrique E_c et le potentiel V_c qu'il est nécessaire d'appliquer à l'extrémité du capillaire pour rendre instable le cône de Taylor et former le jet de gouttes chargées, tels que :

$$E_c \approx \left(\frac{2\gamma \cos \theta}{\varepsilon_0 r_c} \right)^{1/2} \quad (1.2) \quad \text{et} \quad V_c \approx \left(\frac{r_c \gamma \cos \theta}{2\varepsilon_0} \right)^{1/2} \ln \left(\frac{4d}{r_c} \right) \quad (1.3),$$

où γ est la tension de surface du solvant, r_c le rayon du capillaire, θ le demi-angle du cône de Taylor qui vaut $49,3^\circ$, d la distance du capillaire à la contre-électrode et ε_0 la permittivité du vide. D'après l'équation (1.3), des valeurs $r_c = 0,1$ mm et $d = 40$ mm, la tension nécessaire à appliquer au capillaire pour faire émerger les gouttes du cône de Taylor sera de 2,2 kV pour le méthanol ($\gamma = 0,0226$ N.m⁻¹), de 2,5 kV pour l'acétonitrile ($\gamma = 0,030$ N.m⁻¹) et de 4,0 kV pour l'eau ($\gamma = 0,073$ N.m⁻¹). Il apparaît clairement que la valeur élevée de la tension de surface de l'eau, nécessiterait d'appliquer une tension trop importante au capillaire pour former les gouttes chargées sans pour autant éviter les décharges d'électrons à partir de son extrémité. La propagation des électrons dans l'atmosphère gazeuse de la source peut alors conduire soit à une ionisation de composés gazeux, soit à une participation à la neutralisation des espèces chargées formées. Ce qui détourne le mode ESI de sa vocation première d'ionisation initiée en solution et peut engendrer une baisse de sensibilité de la détection. Les solutions aqueuses utilisées en ESI sont donc des mélanges d'eau et de solvants organiques miscibles qui permettent d'abaisser la valeur seuil de la valeur de V_c susceptible de générer une instabilité du cône de Taylor pour la production de gouttelettes chargées.

2. Le processus électrochimique inhérent à l'ionisation electrospray

Le départ d'ions de même polarité de la solution perfusant le capillaire formant les gouttes à forte densité de charges, conduit inmanquablement à un enrichissement de cette solution en ions de charges opposées. En mode positif, le départ des cations dans les gouttes se traduit par une accumulation d'anions à l'intérieur du capillaire et l'inverse se produit en mode d'ions négatifs. Dans les deux cas, il devient théoriquement impossible de maintenir un régime stable et continu de production des gouttes chargées car la solution ne serait plus attirée vers la sortie du capillaire, sa polarité devenant graduellement celle de la contre électrode. L'intervention d'un processus électrochimique a donc été postulée pour contre-balancer cette perte de charges de même polarité.¹⁰ Le mode de fonctionnement d'une source d'ionisation electrospray a ainsi été comparé à celui d'une cellule d'électrolyse à courant contrôlé dans laquelle le capillaire joue le rôle d'électrode de travail.^{11,12,13,14-16} Le potentiel de cette électrode de travail va dépendre de paramètres physiques tels que la densité de courant à l'électrode, de sa géométrie et de la nature du matériau qui la compose.^{17,18,19} Ce potentiel interfacial va aussi être fonction de la nature chimique de la solution telle que la concentration et le potentiel rédox des espèces électro-actives solubilisées, ainsi que de leur temps de diffusion à la surface de l'électrode relativement à leur temps de traversée dans le capillaire.^{20,21,22} Les mesures et les simulations réalisées tendent d'ailleurs à indiquer que le potentiel interfacial est maximal à l'extrémité du capillaire et qu'il décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la contre-électrode.¹⁷ Dans la plupart des applications, on peut considérer que les réactions rédox impliquant le solvant sont les processus majoritaires qui supportent la demande de courant de la source ESI, ceci dans la mesure où la migration des charges est facilitée par la présence d'un électrolyte support qui peut être un acide minéral ou organique ou même un sel ajouté à la solution electrosprayed.²³ De nombreuses études ont montré que ce processus électrolytique pouvait être utilisé avantageusement pour produire des ions à partir de composés électroactifs.^{24,25,26,27,28,29,30,31,32} Lorsque l'ionisation electrospray est réalisée à partir de solutions aqueuses, les réactions électrochimiques que l'on peut anticiper pour soutenir la demande de courant sont celles qui sont recensées dans le Tableau 1-3. Ces réactions redox qui modifient la composition initiale de la solution perfusant le capillaire métallique peuvent conduire à des modifications de pH électrochimiquement induites en produisant des protons en mode d'ions positifs et des anions hydroxydes en ionisation négative.^{33,34,35}

Oxydation (mode d'ions positifs)	E° (V) vs Ag/AgCl	Réduction (mode d'ions négatifs)	E° (V) vs Ag/AgCl
<i>Réactions du solvant</i>		<i>Réactions du solvant</i>	
$4\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	0,20	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,03
$2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	0,68	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,50
$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	1,03	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \leftrightarrow 4\text{OH}^-$	0,20
$2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	1,57	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,13
$\text{OH}^- \leftrightarrow \text{OH}^* + \text{e}^-$	1,69	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	-0,20
		$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,33
		$\text{O}_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$	-0,53
<i>Réactions du capillaire</i>		<i>Réactions du capillaire</i>	
$\text{Fe} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	-0,67	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	-0,04
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0,24	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,76
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0,17	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-1,07
$\text{Pt} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	-0,04		
$\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,78		

Tableau 1-3 : Caractéristiques des réactions redox du solvant et du capillaire pouvant être impliquées dans le fonctionnement d'une source ESI

Si on explore les données du Tableau 1-3 et que l'on se focalise sur le cas du mode d'ions négatifs nommé ESI(-), les réactions d'électro-réduction qui vont se produire dans le capillaire, à l'interface métal/liquide, auront pour but de produire des anions ou de consommer des cations en excès à partir des constituants électro-actifs majoritaires présents dans la solution. Des protons sont donc consommés et des ions hydroxydes sont produits, contribuant ainsi à augmenter le pH du milieu.^{16,36} Lorsque la nature de la solution est modifiée par l'utilisation d'autres solvants, il est possible d'envisager la production d'espèces ionisées différentes des ions hydroxydes en ESI(-). En effet, les solvants chlorés (chloroforme et dichlorométhane) subiraient un processus de clivage électrolytique de la liaison carbone-halogène suivie d'un deuxième transfert mono-électronique produisant des ions chlorures qui renouvellent ainsi la polarité de la solution.^{37,38,39} Comme un ion chlorure est une base de force nulle en solution aqueuse, il a vocation à former des ions négatifs de types $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ par une association de type non-covalente avec un analyte noté M et il n'est pas par conséquent, directement impliqué dans la formation d'ions $[\text{M}-\text{H}]^-$ selon un processus de déprotonation de type acido-basique.⁴⁰ Cependant, lorsque la formation d'ions méthanoate (CH_3O^-) est observée à partir de méthanol utilisé comme solvant, celle-ci ne peut s'envisager qu'à partir d'une réaction acide/base avec les ions hydroxydes électrochimiquement générés à partir de l'eau (voir Tableau 1-3), prenant en compte que l'eau est présent dans ce même méthanol à raison de 0,0067%.⁴¹ Remarquons d'ailleurs à ce sujet que les solvants fluorés sont connus pour produire des sprays stables en ESI(-) car leur déprotonation par les ions OH^- favorise la formation des anions $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ou $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}^-$.⁴²

3. Evolution des gouttes chargées et formation des ions gazeux partiellement désolvatés

Dès leur formation, les gouttelettes à forte densité de charges qui évolue vers la contre-électrode sont soumises à un processus d'évaporation de solvant dû à l'environnement gazeux chauffé de la source ESI qui fonctionne à pression atmosphérique. Durant cette progression, la dimension des gouttes décroît et la densité de charges augmente à cause de la diminution de leur volume. Comme l'illustre la Figure 1-5, une succession d'étapes de fissions coulombiennes et d'évaporation, conduit à la production de fines gouttelettes chargées de plus en plus petites.⁴³ Des mesures expérimentales et des modélisations théoriques ont permis d'évaluer la quantité de charges limite (appelée limite de Rayleigh) $q = 8\pi(\epsilon_0\gamma R_{Ry}^3)^{1/2}$ à partir de laquelle les forces de répulsions coulombiennes surpassent les forces de cohésion liées à la tension de la goutte ; cette charge limite q est fonction de la permittivité du vide et dépend du rayon limite R_{Ry} de la goutte qui va se scinder et de la tension de surface du liquide.⁴⁴

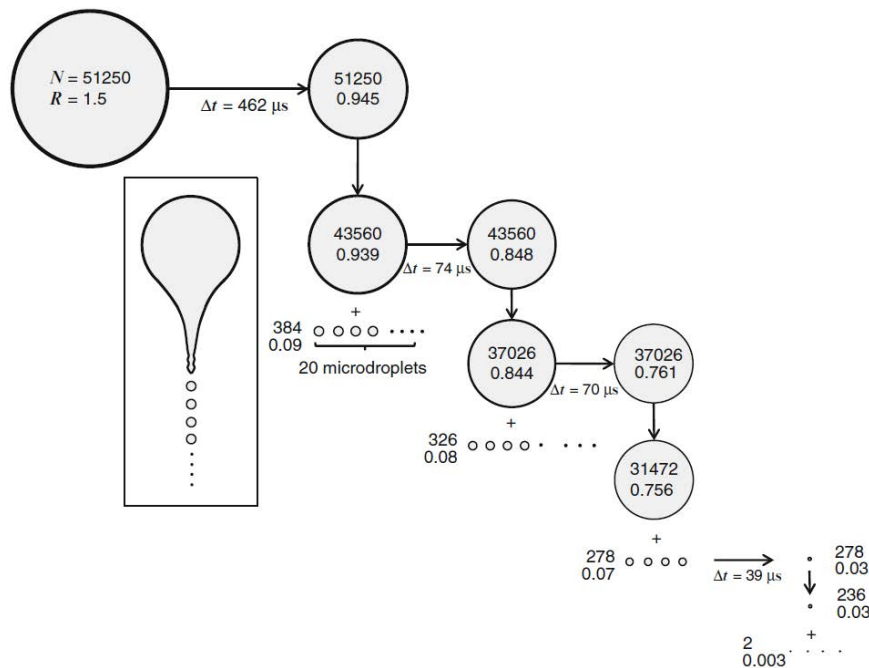


Figure 1-5 : Illustration de l'évolution des gouttes chargées soumises à des processus consécutifs d'évaporation de solvant à charge constante et de fissions coulombiennes aux limites de Rayleigh,

où N est la charge initiale totale et $R \approx \left(\frac{V_f \cdot \epsilon}{K}\right)^{1/3}$ est le rayon de la première goutte avec V_f le débit de la solution dans le capillaire, ϵ et K respectivement la permittivité et la conductivité de la solution.⁴³

Si on se réfère au processus global décrit dans la Figure 1-5, l'étape ultime devrait idéalement conduire à une désintégration de la dernière goutte pour produire un ion gazeux libre de toute interaction avec le solvant. Cependant, il a été montré qu'une telle hypothèse n'est pas confirmée à

cause des effets de matrice observés lors de l'analyse de mélanges de composés ou lorsque des sels étaient présents dans la solution électrosprayée.^{6,43} Deux modèles ont alors été proposés pour rendre compte de l'émission des ions dans l'atmosphère gazeuse de la source ESI, à partir des gouttes chargées. Le premier modèle appelé *Charge Residu Model* (CRM) suggère que la succession d'étapes illustrées dans la Figure 1-5, se produirait jusqu'à la formation d'une dernière gouttelette ne contenant plus qu'une seule molécule avec ses charges en surface.^{45,46} Les ions gazeux seraient alors produits à partir d'une ultime étape d'évaporation et leur charge serait liée à celle de cette dernière goutte. Avec le modèle IEM (*Ion Evaporation Model*), le transfert de l'ion de la goutte vers la phase gaz serait un processus qui entrerait en compétition avec un processus d'évaporation/fission coulombienne pour une gouttelette de diamètre équivalent à 20 nm parce que l'accumulation des charges en surface conduirait à un champ électrique de l'ordre de 10^8 V/m, favorisant une désorption d'un ion partiellement solvato en phase gaz, à partir de la surface de la goutte.^{47,48,44,49,7}

4. Désolvation suprathermique et dissociation d'ions par collision

Les spectres de masse ESI-MS présentent dans la plupart des cas, des ions libres de toute interaction avec une ou des molécules de solvant. Cependant, même après son transfert en phase gaz, que ce soit selon le modèle CRM ou IEM, l'entité chargée émise peut rester partiellement solvatée lorsqu'elle pénètre dans l'interface qui sépare la région à pression atmosphérique de la source, de la partie analyseur du spectromètre de masse qui elle, est maintenue sous vide poussé (10^{-5} à 10^{-6} mbar). Selon la conception du spectromètre de masse, cette zone à pression intermédiaire est généralement constituée successivement d'une première partie délimitée par des lentilles appelées selon le constructeur « orifice » ou « skimmer » dans laquelle la pression est de l'ordre du mbar du fait de la pénétration du gaz de nébulisation (l'azote), puis d'une deuxième partie constituée d'un guide d'ions maintenu sous un vide moyen de 10^{-2} à 10^{-3} mbar (voir Figure 1-6).⁵⁰⁻⁵² De façon plus précise, on peut indiquer qu'un jet moléculaire supersonique en expansion se forme dans cette région jusqu'à attendre une onde de choc qui se matérialise par un disque de Mach.⁵² Les collisions qui prennent place dans ce disque, permettent de ralentir le faisceau ionique, ce qui permet d'échantillonner efficacement les espèces chargées si le skimmer est correctement positionné, comme l'indique le schéma de la Figure 1-6.

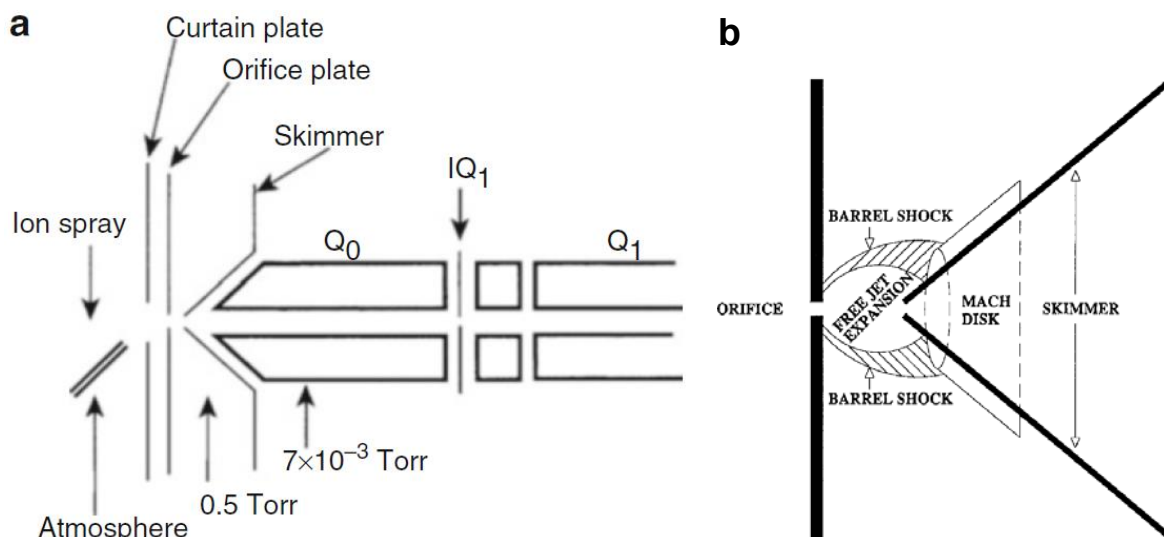


Figure 1-6 : a) Schéma d'une interface ESI dans le cas d'un spectromètre de masse quadripolaire équipée d'une contre-électrode chauffée pour la désolvation thermique, d'une région orifice-skimmer et d'une lentille quadripolaire (Q_0) pour le guidage d'ions vers l'analyseur (Q_1) et b) structure du jet libre en expansion dans la région orifice-skimmer.⁵³

Dans la zone orifice-skimmer, l'ultime étape de désolvation en phase gazeuse de l'ion se produit par des collisions avec le gaz qui diffuse de la zone à pression atmosphérique. Il s'agit en fait de rompre les interactions non-covalentes qui maintiennent la ou les molécules de solvant en interaction avec l'ion à détecter en induisant une dissociation de cet édifice par une succession de collisions. On évoque dans ce cas le terme de « *In-Source Collision Induced Dissociation* » (*In-Source-CID*). Ce processus est aussi gouverné par l'accélération des ions qui entrent en collision avec le gaz inerte, celle-ci étant liée par la différence de potentiel appliquée entre les deux lentilles de la région orifice-skimmer. Lorsque le champ électrique est trop important, le transfert d'énergie cinétique en énergie interne nécessaire à l'activation de la réaction de désolvation, peut également conduire à des réactions de fragmentation de l'espèce ionique ciblée.^{53,54,55} Les conditions qui règnent dans cette région sont ainsi importantes à maîtriser pour générer des spectres de masse reproductibles et caractéristiques de l'analyte à identifier. La modélisation de l'énergie accumulée dans l'ion va permettre non seulement d'appréhender son comportement dans cette région, mais aussi de déterminer son rendement de survie dans l'analyseur avant d'entrer en contact avec le détecteur ou toute autre surface. De nombreuses études ont été réalisées pour mesurer les distributions d'énergie interne de ces ions après leur séjour dans la zone orifice-skimmer. Elles se réfèrent souvent à la méthode des ions survivants (SY pour *Survival Yield*) qui est basée sur la relation qui peut exister entre le degré de fragmentation d'ions dits « thermomètres » et leur quantité d'énergie interne. Les ions thermomètres sont des ions dont l'énergie d'activation et la cinétique de leur réaction de fragmentation sont référencées et/ou modélisées.^{56,57,58,59,60,61,62,63}

III. L'analyseur à filtre ionique quadripolaire ou quadripôle

1. Fonctionnement de l'analyseur quadripolaire en mode balayage pour l'obtention de spectres de masse

A l'intérieur de ce type d'analyseur, les ions produits par la source ESI, dérivent au centre d'un assemblage constitué de quatre barres parallèles de section généralement cylindrique qui sont séparées d'une distance r_0 (Figure 1-7). La valeur du rapport m/z des ions doit être compatible avec les paramètres de fonctionnement du quadripôle afin que ceux-ci soient caractérisés par une trajectoire stable au sein du dispositif.^{64,65} Dans ce cas, les ions filtrés peuvent interagir avec le détecteur positionné en sortie du quadripôle. Ceci permet soit d'obtenir un signal utilisable pour l'enregistrement de spectres de masse lorsque l'analyseur fonctionne en mode scan, soit de sélectionner un ion de rapport m/z donné pour une détection spécifique en mode SIM (*Single Ion Monitoring*). Par extension, le tri spécifique d'un ion selon la valeur de son rapport m/z est la première étape des expériences de type MS-MS, lorsque le quadripôle fait partie d'un spectromètre de masse à géométrie tandem ou hybride.

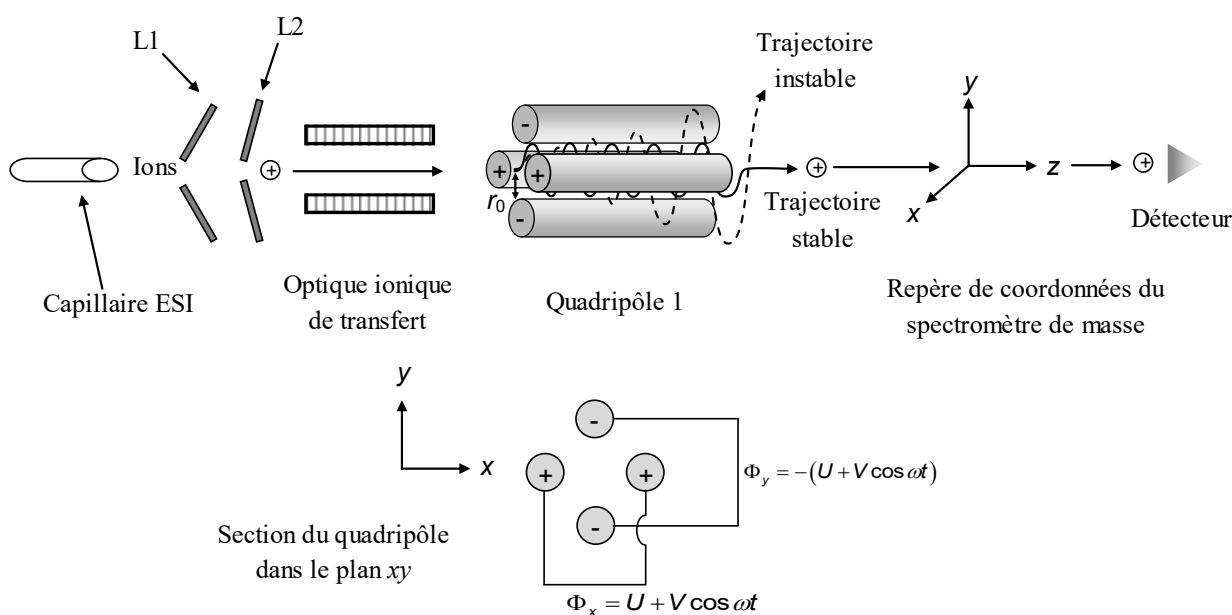


Figure 1-7 : Illustration de la géométrie d'un spectromètre de masse incluant une source ESI et un analyseur quadripolaire

Telle que l'indique la Figure 1-7, on considère généralement l'orientation du quadripôle dans un repère x,y,z orthonormé où z représente la direction de transmission des ions à travers le quadripôle, (x,y) les directions perpendiculaires au trajet de l'ion.⁶⁶

Dans un analyseur de type quadripolaire, les barres situées dans le même plan, par exemple $x-z$, sont d'abord soumises à la fois à une tension continue positive U ou DC (pour *Direct Current*) et au

potentiel radiofréquence (RF) ($V_0 \cos \omega t$) oscillant à une fréquence $f = \frac{\omega}{2\pi}$ avec une valeur d'amplitude maximum zéro à pic V_0 (voir Figure 1-8). Dans le même temps, les barres situées dans le plan perpendiculaire (ici $y-z$), sont soumises à la même tension, mais de signe négatif ($-U$) et au potentiel RF ($-V_0 \cos \omega t$) ; ce dernier est égal en amplitude mais est en opposition de phase par rapport à celui appliqué sur la paire d'électrodes située dans le plan $x-z$. L'évolution du potentiel résultant est illustrée dans la Figure 1-8.⁶⁷

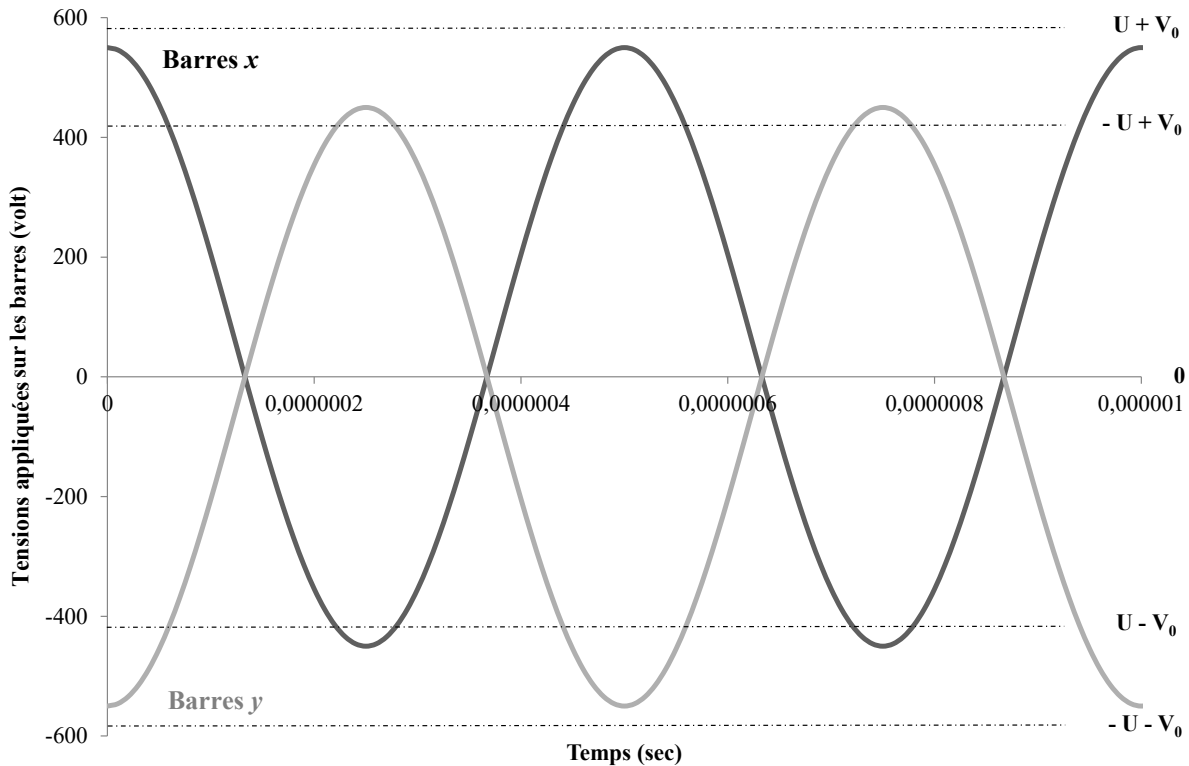


Figure 1-8 : Graphe représentant l'évolution du potentiel appliqué sur les barres x et y en fonction du temps pour un quadripôle dont les paramètres électriques de fonctionnement seraient : $U = 50$ volts, $V_0 = 500$ volts et $\omega = 12566371$ rad/sec (correspondant à une fréquence du potentiel alternatif de 2 MHz).

Les potentiels créés au niveau des barres situées dans le plan $x-z$ (Φ_x) et $y-z$ (Φ_y) sont tels que : $\Phi_x = U + V_0 \cos \omega t$ (1.4) et $\Phi_y = -(U + V_0 \cos \omega t)$ (1.5) où $\omega = 2\pi f$ (1.6) avec ω la pulsation et f la fréquence qui sont exprimées respectivement en rad/sec et Hz. On peut représenter l'évolution de ce potentiel en tout point de l'espace d'un assemblage symétrique de barres constituant un quadripôle telle que : $\Phi_{x,y} = \frac{\Phi_0}{r_0^2} (x^2 - y^2)$ (1.7) où $\Phi_0 = \Phi_x = -\Phi_y = U + V_0 \cos \omega t$ (1.8), avec $r_0 = x_0 = y_0$ représentant la distance séparant la surface des électrodes du centre du quadripôle (Figure 1-7). La distribution des valeurs de potentiel $\Phi_{x,y}$ dépend d'un paramètre spatial en relation avec la position de

l'ion par rapport aux barres et d'un facteur temporel dû à la dépendance au temps du potentiel RF . Lorsqu'un ion pénètre dans le quadripôle à la coordonnée r_0 , il subit une force d'attraction ou de répulsion imposée par le signe des barres en relation avec sa polarité, à condition qu'une des composantes de son vecteur vitesse soit convenablement dirigée. On pourrait en effet envisager que si un ion entre dans le quadripôle exactement à la coordonnée r_0 avec une seule composante de vitesse dans la direction z , alors les forces opposées agissant sur lui s'égalisent. L'ion ne subit alors aucune modification de sa trajectoire. Celle-ci reste rectiligne au cours de la traversée de l'analyseur quelle que soit la valeur de son rapport m/z . Ce type d'ion n'est donc plus filtré par le quadripôle et constitue, lors de son interaction avec le détecteur, ce que l'on nomme le bruit ionique.

Selon la direction de l'espace, l'expression de ces forces peut être reliée à celle du champ électrique E et du potentiel $\Phi_{x,y}$, telle que :

$$\left. \begin{aligned} F_x &= m \frac{d^2x}{dt^2} = qE = -ze \frac{\partial \Phi_{x,y}}{\partial x} = -ze \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\Phi_0}{r_0^2} x^2 \right) = -2ze \frac{\Phi_0}{r_0^2} x \\ F_y &= m \frac{d^2y}{dt^2} = qE = -ze \frac{\partial \Phi_{x,y}}{\partial y} = -ze \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{-\Phi_0}{r_0^2} y^2 \right) = +2ze \frac{\Phi_0}{r_0^2} y \end{aligned} \right\} (1.9)$$

Grâce à l'expression du potentiel Φ_0 précédemment décrite, il vient que :

$$\left. \begin{aligned} F_x &= -2ze \frac{U + V_0 \cos \omega t}{r_0^2} x \Leftrightarrow \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ze}{m} \frac{2(U + V_0 \cos \omega t)}{r_0^2} x = 0 \\ F_y &= +2ze \frac{U + V_0 \cos \omega t}{r_0^2} y \Leftrightarrow \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{ze}{m} \frac{2(U + V_0 \cos \omega t)}{r_0^2} y = 0 \\ F_z &= 0 \Leftrightarrow \frac{d^2z}{dt^2} = 0 \end{aligned} \right\} (1.10)$$

Avec un changement de variable judicieusement choisi où notamment les coordonnées x et y sont ramenées à un seul paramètre u et où le terme d'angle de phase est introduit tel que : $\xi = \left(\frac{\omega}{2} \right) t$ (1.11)

, il est possible de comparer le système d'équations (1.10) à l'expression mathématique dite de Mathieu en écrivant :

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + \left[\frac{8U}{m/ze \omega^2 r_0^2} + 2 \frac{4V_0}{m/ze \omega^2 r_0^2} (\cos \omega t) \right] x &= 0 \\ \frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} - \left[\frac{8U}{m/ze \omega^2 r_0^2} + 2 \frac{4V_0}{m/ze \omega^2 r_0^2} (\cos \omega t) \right] y &= 0 \end{aligned} \right\} \frac{\partial^2 \mu}{\partial \xi^2} + [a_u + 2q_u (\cos 2\xi)] u = 0 \quad (1.12)$$

Ce qui permet d'exprimer des paramètres de stabilité a_u et q_u tels que :

$$a_u = \frac{8U}{m/z e \omega^2 r_0^2} \quad (1.13) \quad \text{et} \quad q_u = \frac{4V_0}{m/z e \omega^2 r_0^2} \quad (1.14).$$

Le fonctionnement d'un filtre ionique quadripolaire peut alors être décrit au travers de la résolution de cette équation de Mathieu (1.12).⁶⁸ L'obtention d'une solution réelle signifie que le déplacement des ions est fini dans les deux directions x et y , ce qui se traduit par une trajectoire stable dans l'analyseur. Si ce sont des solutions imaginaires qui permettent de résoudre cette équation, alors elles ne sont pas compatibles avec un fonctionnement du quadripôle assurant une trajectoire stable des ions contribuant à les faire transiter vers le détecteur. Les courbes issues de la fonction mathématique de Mathieu associées aux paramètres de stabilité, permettent de représenter des régions d'un espace (a_u, q_u) pour lesquelles les trajectoires des ions sont stables ou instables (voir Figure 1-9).^{69,70}

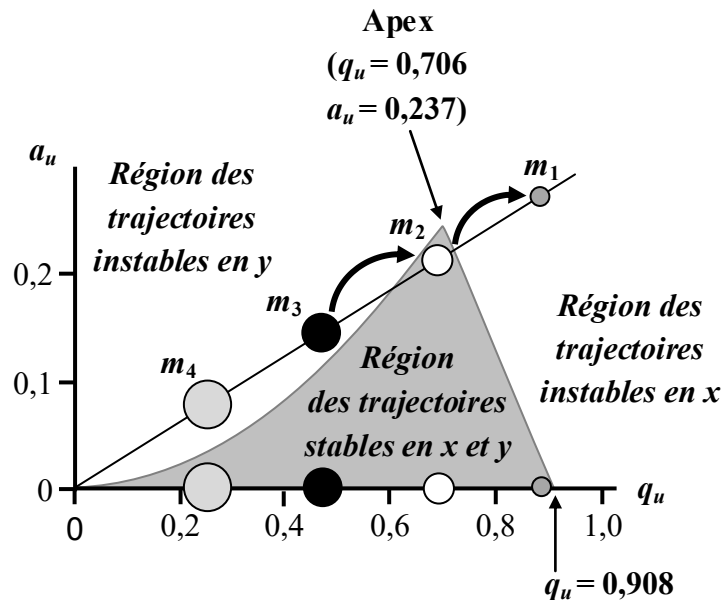


Figure 1-9 : Illustration de l'évolution de la fonction $a_u = f(q_u)$ représentant le diagramme de stabilité généralisé en termes de paramètres sans dimension a_u et q_u pour des ions avec $m_4 > m_3 > m_2 > m_1$.

Le diagramme de stabilité représenté dans la Figure 1-9 permet de définir des régions d'un espace (a_u, q_u) dans lesquelles la trajectoire des ions est stable ou instable. L'obtention d'un spectre de masse consiste donc à faire transiter les ions de rapports m/z croissants (représentés sur le diagramme par $m_4 > m_3 > m_2 > m_1$ pour $z=1$) dans une zone déterminée du diagramme de stabilité. Dans ce contexte, la zone la plus intéressante se situe en théorie au niveau de l'apex de la région de stabilité de coordonnée $q_u = 0,706$ et $a_u = 0,237$ (Figure 1-9).⁷¹ Si on se reporte aux expressions de ces paramètres de stabilité, puisque q_u est lié au potentiel V_0 et a_u à la tension continue U , alors, un spectre de masse

pourra être obtenu par un balayage des tensions U et V_0 en conservant leur rapport constant tel que :

$$\frac{U}{V_0} = \frac{a_u}{2q_u} = \frac{0,237}{2 \times 0,706} = 0,1678 (1.15). \text{ Ce principe de fonctionnement est illustré dans la Figure 1-10.}$$

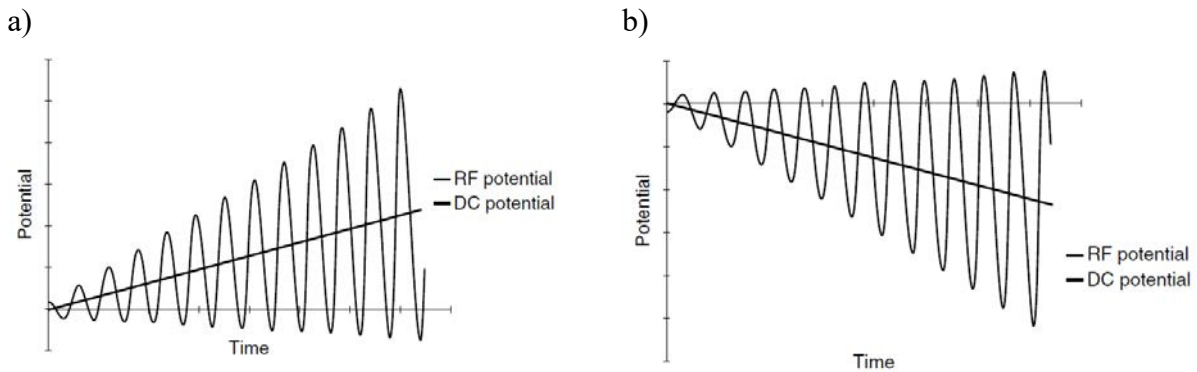


Figure 1-10 : Représentation de l’augmentation en fonction du temps, des tensions (ou ddp) DC et V_0 du potentiel RF, appliqués sur les barres positionnées dans le plan a) x - z et b) y - z d’un quadripôle. On notera que les représentations a) et b) sont images l’une de l’autre par rapport à l’axe du temps et sont en opposition de phase.⁷⁰

Si on se réfère aux paramètres de fonctionnement d’un quadripôle tels qu’illustrés en Figure 1-10 et que l’on considère le cas idéal de la Figure 1-9, alors, tous les ions qui se situent sur la droite de pente DC/V_0 d’origine $q_u = a_u = 0$ et passant par le point de coordonnées correspondant à l’apex, seront positionnés dans cette zone de stabilité du diagramme et par ordre croissant de rapport m/z . Leur trajectoire va être compatible avec la traversée de l’analyseur. On obtient alors un spectre de masse. Cependant, les conditions réelles de fonctionnement d’un analyseur quadripolaire imposent de diminuer la valeur de la pente DC/V_0 , parce que cette droite qui va évoluer en dessous de l’apex va permettre d’avoir accès à un intervalle plus important de la zone de stabilité.⁷² Ceci conduit à augmenter la quantité d’ions transitant hors du quadripôle. Soulignons que dans ce cas, la précision de la filtration est diminuée, ce qui abaisse le pouvoir de résolution de l’analyseur. Ce rapport sensibilité/résolution conduit à ne pas pouvoir utiliser les spectromètres de masse à analyseur quadripolaire comme des dispositifs de haute résolution, d’autant plus que les simulations reportées de la littérature montrent que le pouvoir de transmission d’un quadripôle décroît proportionnellement à son pouvoir de résolution (R) en $1/R^2$ (1.16).⁷³ Le pouvoir de résolution d’un filtre quadripolaire n’est d’ailleurs pas uniquement fonction de la valeur de la pente DC/V_0 de la ligne de balayage, mais aussi du nombre de cycles que les ions vont subir à l’intérieur de l’analyseur.⁶⁸ Il a ainsi été proposé que le pouvoir de résolution limite d’un quadripôle peut être approximé au moyen de l’expression :

$R = \frac{n^2}{h}$ (1.17) où h est un nombre généralement de l'ordre de 25 et où n est le nombre de cycle que

l'ion subit, celui-ci étant en partie fonction du temps de résidence de l'ion dans le quadripôle d'une longueur L déterminée.⁶⁸ Si on considère l'expression de la vitesse d'un ion à la sortie de la source et

qui a été soumis à un potentiel d'accélération V_{acc} , tel que : $v_z = \sqrt{2 \frac{z \cdot F \cdot V_{acc}}{m \cdot 10^{-3}}}$ (1.18) où z est le nombre

de charge et F la constante de Faraday, alors, un ion de rapport $m/z = 200$, accéléré par application d'une tension $V_{acc} = 20$ V appliquée sur la lentille d'extraction de la source et pénétrant dans un quadripôle, sera animé d'une vitesse $v_z = 4389,8$ m.s⁻¹. Si ce quadripôle est constitué de barres de

longueurs $L = 11$ cm, son temps de séjour t dans le filtre ionique sera : $t = \frac{L}{v_z} = \frac{11 \cdot 10^{-2}}{4389,8} = 25$ μs (1.19)

. Pour une fréquence du potentiel alternatif de 2,26 MHz, cet ion subira 56,5 périodes ou cycles (25×10^{-6} sec \times $2,26 \times 10^6$ Hz) lors de la traversée du dispositif. L'accélération des ions à la sortie de la source ne doit cependant pas excéder une centaine d'électronvolts pour que la trajectoire des ions dans le quadripôle puisse être associée un nombre suffisant de cycles supérieur à 10. L'évolution de la trajectoire des ions dans un quadripôle peut, en première approximation, se décrire en proposant qu'un ion positif pénétrant à l'entrée du quadripôle, est d'abord accéléré vers la barre négative située dans la direction de son vecteur vitesse, alors que dans le même temps, il est repoussé par les barres positives situées dans le plan perpendiculaire. Le potentiel oscillant provoquant un changement de signes des jeux de barre, l'ion adopte alors d'emblée une trajectoire orthogonale à la précédente toute en évoluant le long de l'axe z . Le changement périodique des polarités conduit l'ion à revenir régulièrement au centre du quadripôle avant de transiter hors de l'analyseur si son rapport m/z est compatible avec le fonctionnement de celui-ci.

Cette description est un peu simplifiée et il faut préciser que les trajectoires réelles adoptées par les ions dans un quadripôle sont beaucoup plus complexes à décrire que ce qui est proposé ici. L'intégration des équations différentielles du mouvement, conduit à des solutions analytiques qui permettent de modéliser plus précisément les mouvements des ions dans les deux plans $x-z$ et $y-z$, tels que reportés dans la Figure 1-11.⁶⁷

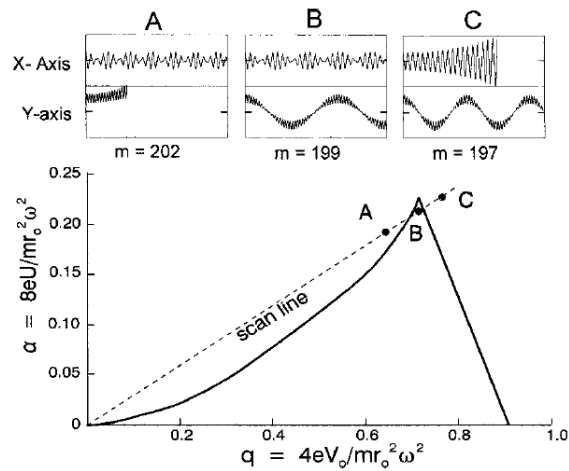


Figure 1-11 : Diagramme de stabilité généralisé en termes de paramètres sans dimension $a = a_u$ et $q = q_u$ et associé aux trajectoires des ions $m = 202, 199$ et 197 u autour d'un axe x ou y des plans respectivement, x - z et y - z et correspondant à des régions d'instabilité (A et C) et de stabilité (B). On

notera que cette modélisation est réalisée pour des valeurs $U = 82$ V, $V_0 = 497$ V, $V_{acc} = 20$ V,

$$r_0 = 0,26 \text{ cm}, x_0 = y_0 = 0,1 \text{ cm}, L = 11 \text{ cm}, \omega = 14,2 \text{ rad/sec.}^{67}$$

D'après la Figure 1-11, il apparaît que suivant la position dans les régions d'instabilité, c'est-à-dire pour les points A et C, les trajectoires des ions apparaissent respectivement instables, soit dans un axe x du plan x - z , soit dans un axe y du plan y - z . Si on se réfère aux rapports m/z de la Figure 1-11, il apparaît que dans le plan x - z , le potentiel RF influence en grande partie sur la trajectoire des ions de plus basse masse ($m = 197$ u), qui oscillent en phase avec celui-ci et voient l'amplitude de leur trajectoire augmenter jusqu'à entrer en contact avec les barres ou être éjectés du quadripôle. Par contre, on notera que ces mêmes ions $m = 197$ u sont périodiquement refocalisés au centre de l'analyseur dans le plan y - z . Inversement, pour des ions de rapport m/z plus élevés ($m = 202$ u dans la Figure 1-11), c'est dans le plan y - z que leur trajectoire devient instable, alors que le plan x - z jouerait le rôle de filtre de hautes masses. Enfin, si on se focalise sur la zone de stabilité en x et y , c'est-à-dire au niveau du point B de la Figure 1-11, il apparaît que même pour ce point situé dans le diagramme de stabilité, les trajectoires des ions sont certes stables, mais différent selon qu'on les observe dans le plan x - z ou y - z .⁷⁴

Les analyseurs quadripolaires ne sont pas exempts de problèmes de discrimination d'ions en rapport m/z . C'est-à-dire que si des ions de valeurs différentes de rapport m/z pénètrent en quantités équivalentes dans le filtre quadripolaire, il est possible de détecter des intensités anormalement réduites pour les ions à haut rapport m/z relativement à ceux de bas rapport m/z . Ce phénomène est attribué aux champs de bordure (*Fringing fields*) qui émergent en amont de l'entrée du quadripôle du fait de l'application de la tension DC et qui ont tendance à s'opposer à l'entrée d'ions dont l'énergie cinétique est trop faible pour outrepasser cette barrière électrostatique (voir Figure 1-12). Ceci affecte d'avantage les ions de rapport m/z élevés qui, malgré le fait qu'ils soient accélérés à la sortie de la

source avec la même énergie cinétique ($\frac{1}{2}mv_z^2 = q \cdot V_{acc}$ (1.20)), sont animés d'une vitesse relativement plus faible que celle des ions à bas rapport m/z .

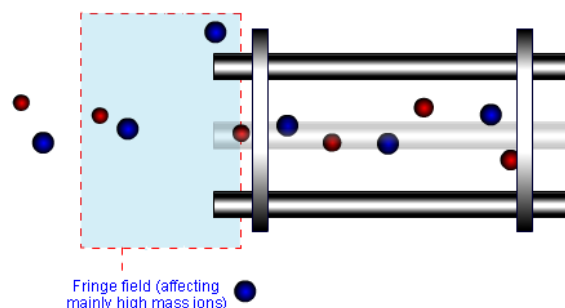


Figure 1-12 : Illustration de l'impact des champs de bordure (*Fringe fields*) sur la discrimination en rapport m/z des analyseurs quadripolaires.

En outre, si le potentiel d'accélération des ions à la sortie de la source est trop faible ou si dans le cas d'interfaces à pression atmosphérique, ces mêmes ions qui ont subi de nombreuses collisions dans la zone de désolvatation, ont une distribution de vitesses centrée sur des faibles valeurs, alors il est probable que la plupart d'entre eux soient rejetés à l'entrée de l'analyseur à cause des champs de bordure s'opposant à leur entrée. Parmi les solutions proposées pour circonvier à ces phénomènes de rejet ou de discrimination, la plus simple du point de vue instrumental, est d'abord d'appliquer un potentiel d'accélération suffisamment élevé à la sortie de la source, puis de freiner ces ions lors de leur entrée dans le quadripôle en appliquant sur celui-ci une tension continue additionnelle de quelques dizaines de volts appelée aussi *DC-offset*, *Rod-offset* ou encore *bias voltage*.⁷⁵ Le principe est alors de conférer suffisamment d'énergie cinétique aux ions pour les faire pénétrer dans le quadripôle malgré les champs de bordure tout en modulant le DC offset pour que les ions effectuent un nombre suffisant de cycles dans l'analyseur, la transmission étant ainsi améliorée sans perte de résolution. Ce DC-offset peut éventuellement être modifié en fonction des rapports m/z croissants pour éviter les discriminations des ions de hautes masses. Enfin, comme les interfaces d'ionisation à pression atmosphérique ont tendance à produire des ions avec une distribution étendue de leur vitesse qui s'élargie de façon dissymétrique vers les hautes valeurs, l'application du DC-offset va aussi permettre de diminuer l'influence des ions de plus haute énergie cinétique sur la dégradation de la résolution. L'utilisation du DC-offset peut aussi servir à évaluer la distribution d'énergie cinétique d'une population ions émis par une source d'ionisation et qui ont traversés une optique de transfert les dirigeant vers le quadripôle.^{76,77} Des profils d'énergie cinétique d'ions argon produits dans une source ICP (*Inductive Coupled Plasma*) ont ainsi été évalués afin de rendre compte des effets de paramètres d'ionisation sur la qualité des spectres de masse obtenus (voir Figure 1-13 a).⁷⁸ Les résultats de cette étude, qui sont présentés dans la Figure 1-13 b, montrent que lorsque la courbe

représentant l'intensité du signal mesurée en fonction de la tension de polarisation appliquée sur le quadripôle (dénommée *Stopping Energy*), peut être assimilée à une sigmoïde, sa dérivée première conduit à modéliser une courbe de distribution d'énergie cinétique assimilable à une gaussienne dont largeur à mi-hauteur ΔKE correspond à 75 % de l'aire de la courbe. Dans ce contexte, l'énergie cinétique moyenne (\overline{KE}) est caractérisée par la tension correspondant au maximum de cette distribution et KE_{max} est mesurée à partir d'un point correspondant au retour à la ligne de base de la distribution (ou de la sigmoïde) vers les valeurs de plus haute énergie.

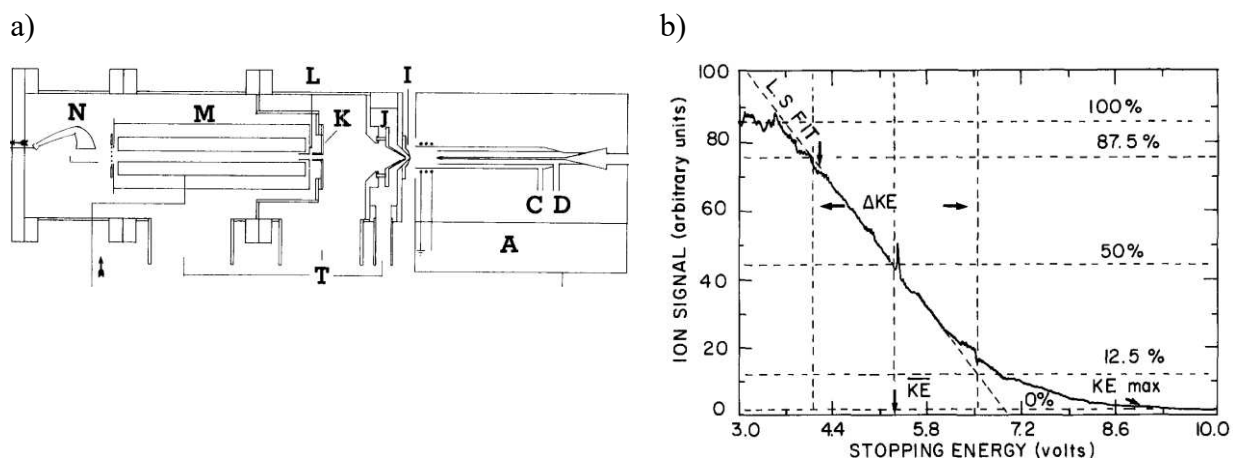


Figure 1-13 : a) Dispositif expérimental de type ICP-Quadripôle permettant de mesurer b) la dépendance de l'intensité du signal de l'ion Ar^+ en fonction de *bias voltage* (*Stopping Energy*) appliqué sur les barres du quadripôle M. Les différents éléments illustrant la partie source sont indiqués par les lettres A, C, D et I sur la figure (N représente le détecteur).⁷⁶ Toutes les autres indications mentionnées sur la figure sont expliquées dans le texte.

Il ressort de cette étude que pour cette configuration de type ICP-Quadripôle, l'utilisation du *DC-Offset* (ou *bias voltage*) a permis de révéler que le jet en expansion formé par le différentiel de pression entre la zone délimitée par la lentille **K** et l'entrée dans le quadripôle au niveau de la lentille **L** située en avant du quadripôle, permet au faisceau d'ions de franchir la barrière électrostatique. Ceux-ci ne sont alors thermalisés par des collisions multiples dans la région délimitée par les lentilles **K** et **L**.

2. Le quadripôle fonctionnant seulement en radiofréquence et la spectrométrie de masse MS-MS

L'intérêt de ces dispositifs a émergé d'une part, suite à l'avènement des sources dites à ionisation douce associées à des interfaces à pression atmosphérique qui permettaient d'accéder à l'élucidation structurale de mélanges directement introduits dans le spectromètre de masse et d'autre part en relation avec le développement des couplages avec les méthodes de séparation chromatographiques pour la caractérisation de la composition de milieux moléculaires complexes. Toutes ces raisons ont

contribué très largement à l'émergence d'une spectrométrie de masse dite MS-MS.^{79,80} Le principe de cet acronyme qui rend compte de l'association de deux analyseurs dans un même dispositif peut être illustré au travers de la Figure 1-14.

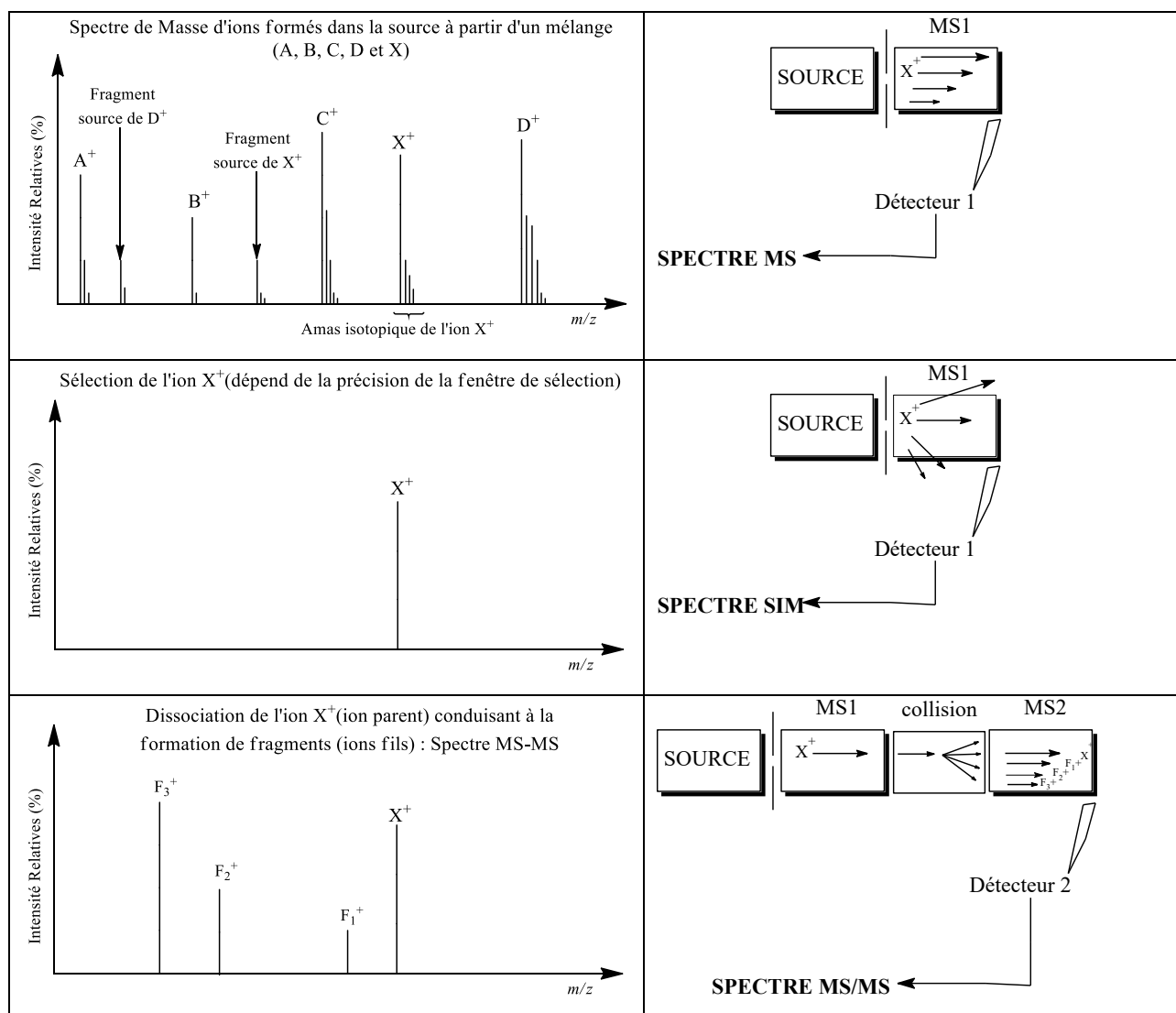


Figure 1-14 : Illustration du principe de la spectrométrie de masse en mode MS-MS

En spectrométrie de masse dite d'ions de source, les ions présents dans la région d'ionisation sont séparés suivant leur rapport m/z par un premier analyseur (noté MS1 sur la Figure 1-14) pour obtenir le spectre MS illustré dans la Figure 1-14. Il peut être envisagé de ne détecter qu'un ion spécifique (X⁺ dans la Figure 1-14). Dans ce cas, l'analyseur ne balaye plus sur l'ensemble des rapports m/z mais, à l'intérieur d'une fenêtre de valeurs beaucoup plus étroite qui idéalement, permettra de ne faire transiter qu'un seul l'ion (l'ion X⁺ dans la Figure 1-14). Avec un simple analyseur quadripolaire, cette technique est nommée SIM pour *Single Ion Monitoring* (voir Figure 1-15).

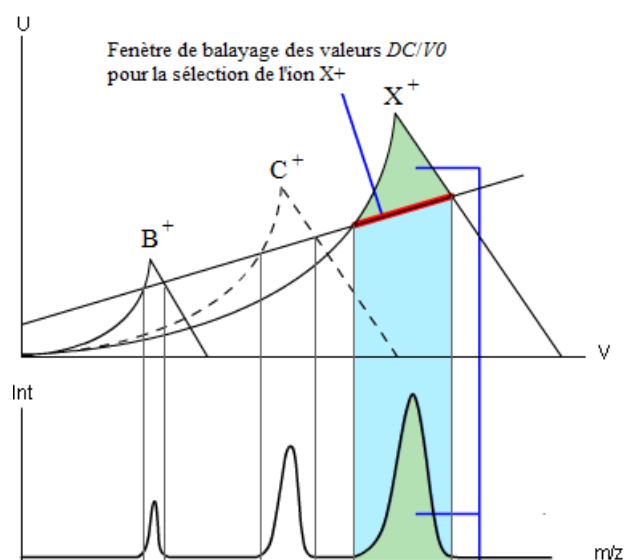


Figure 1-15: Diagramme de stabilité dans lequel les paramètres sans dimension a_u et q_u sont remplacés respectivement par les tensions U et V (V_0) afin d'établir les régions de stabilité en fonction du rapport m/z d'ions B^+ , C^+ et X^+ notés dans la Figure.

Par contre, pour caractériser l'organisation moléculaire de cet ion, il sera utile de lui conférer suffisamment d'énergie interne afin d'induire sa dissociation. La méthode la plus répandue pour transférer cette énergie supplémentaire est de positionner sur le trajet du faisceau d'ions, un dispositif dans lequel un gaz neutre (souvent l'argon) est introduit ; celui-ci étant la cible d'impact des ions pénétrant dans cette cellule dite de collision.⁸¹ La conversion de l'énergie cinétique de l'ion en énergie interne à chaque choc, peut permettre d'atteindre les énergies d'activation de réactions de dissociations d'ion.⁸² Pour observer les fragments produits par ces réactions, il est nécessaire de coupler un autre analyseur de spectrométrie de masse qui fonctionnera en mode balayage pour réaliser le spectre de masse des ions fragments.⁸³ Ainsi qu'illustré dans la Figure 1-16, ce deuxième analyseur peut être un autre quadripôle ou tout autre type d'analyseur comme un analyseur à temps de vol qui sera décrit plus loin dans ce manuscrit.^{83,84} Par contre, la conception de la cellule de collision est souvent basée sur le principe de fonctionnement des quadripôles.⁷⁵ La différence essentiellement est alors que la cellule collision quadripolaire doit pouvoir faire transiter vers le deuxième analyseur tout ion sélectionné ou issu de fragmentation. Si on se réfère au diagramme de stabilité généralisé de la Figure 1-9 dans lequel le paramètre a_u est lié à U et q_u est relié à V_0 , un quadripôle fonctionnant purement en radiofréquence (ou *RF-only*) est caractérisé par une tension directe nulle ($DC = U = 0$). Les ions évoluent alors sur l'axe q_u au niveau du diagramme de stabilité, et leur trajectoire est stable quelle que soit leur rapport m/z si $q_u < 0,908$.⁸⁵ Ils transitent tous, sans être filtrés par le rapport m/z . Depuis les premiers développements de ce type de quadripôle fonctionnant seulement en radiofréquence,⁸⁶ ces cellules de collision (notée q_1 ou q_2) ont été largement utilisées pour les expériences dites de CID-MS-MS (*Collision Induced Dissociation-Mass Spectrometry-Mass*

Spectrometry).⁸⁷ Elles ont été à l'origine du développement des dispositifs tandem et hybrides comme par exemple, les spectromètres de masse de type triple quadripôle (QqQ ou Q₁-q₂-Q₃) ou les systèmes dits QqToF.^{88,89} Dans les premiers, deux filtres ioniques quadripolaires sont séparés par une cellule de collision quadripolaire alors que dans les systèmes QqToF, le deuxième analyseur est un dispositif à temps de vol (ToF pour *Time of Flight*) qui permet lui, de réaliser des mesures de masse précises grâce à l'acquisition de spectres de haute résolution.

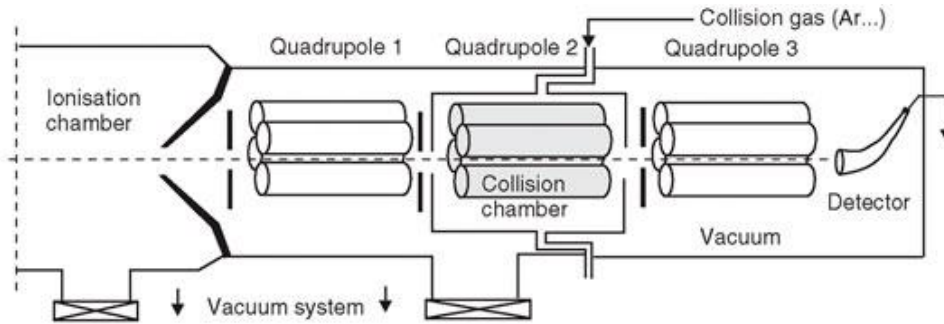


Figure 1-16 : Description d'un spectromètre de masse de type triple quadripôle incluant une cellule de collision (quadripôle 2) entre les deux analyseurs (quadripôle 1 et 3).⁸³

Si on fait abstraction des événements collisionnels qui peuvent intervenir dans ce type de dispositif, l'équation de mouvement des ions dans le plan $y-z$ d'un quadripôle fonctionnant en *RF-only*, est telle

que :
$$\frac{d^2y}{dt^2} = 2 \frac{ze V_0 \cos \omega t}{m r_0^2} y \quad (1.21).$$
 La force appliquée sur ces ions s'écrit :
$$F_y = 2 \frac{ze V_0 \cos \omega t}{r_0^2} y$$

(1.22). L'effet du potentiel oscillant sur la trajectoire des ions est illustré dans la Figure 1-17. On considère l'origine du repère au centre du quadripôle et l'évolution des coordonnées vers les barres telles que $y > 0$. Au temps t_1 , la particule chargée qui s'est rapprochée de la barre Y , voit son sens de progression inversé dans la période $[t_1, t_2]$, car il subit alors une impulsion qui le redirige vers le centre du quadripôle. Avant d'atteindre l'axe z à la coordonnée $y = 0$, l'ion est alors réorienté vers la barre Y , car une impulsion inverse lui fait quitter le centre du dispositif au cours de la période $[t_2, t_3]$. Cependant, comme au moment de l'impulsion, l'ion était plus proche du centre qu'au cours de la période précédente, l'amplitude de l'impulsion est plus faible que lors de la période $[t_1, t_2]$ puisque F_y est fonction de la valeur de y . La trajectoire totale de l'ion résulte alors d'une suite d'impulsions stabilisantes et déstabilisantes, chaque impulsion déstabilisante étant plus faible que l'impulsion stabilisante qui l'a précédée. Le mouvement de l'ion tend alors vers une oscillation autour de l'axe central du quadripôle fonctionnant en *RF-only*. Il apparaît évident que la fréquence d'oscillation du potentiel *RF* doit être suffisamment élevée pour éviter que l'ion ne touche les barres avant de changer de sens. Elle ne doit cependant pas excéder une certaine valeur limite, car si $\omega \rightarrow \infty$, l'inertie de mouvement de l'ion conduira celui-ci à ne plus être soumis qu'à un potentiel $V_{\text{apparent}} = V_0 \cos \omega t = 0$.

Sa composante de vitesse initiale dans la direction y , suffira à le faire évoluer jusqu'à entrer en contact avec les barres. Une gamme de fréquences autour du MHz semble la plus appropriée pour une cellule de collision.

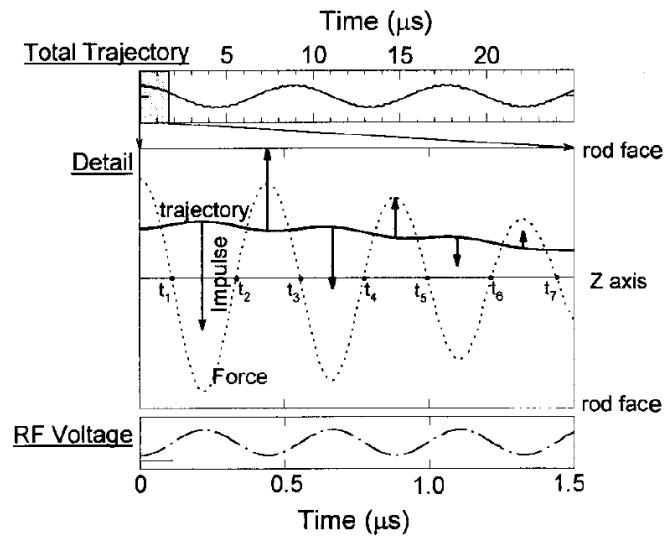


Figure 1-17: Modélisation de la stabilité d'une trajectoire d'ion de rapport m/z 199 dans le plan y - z pour des valeurs $U = 0$ V, $V_0 = 100$ V. La figure du haut représente la trajectoire totale de l'ion sur toute la durée de traversée du quadripôle fonctionnant en *RF-only*. La figure du milieu est un agrandissement réalisé au cours des premières 1,5 μ s de la trajectoire. La figure du bas décrit l'évolution du potentiel $RF = V_0 \cos \omega t$ appliqué sur le 2 barres Y. La force oscillante issue de ce potentiel et qui s'applique sur l'ion est représentée en pointillés au niveau de la figure du milieu.⁶⁷

L'influence sur la trajectoire des ions de la valeur l'amplitude du potentiel V_0 est également intéressante à mettre en évidence. Les diagrammes de stabilité de la Figure 1-9 et montrent que si a_u ou $U = 0$, alors tous les ions d'une masse supérieure à celle qui est définie dans l'équation par la valeur du potentiel V_0 , vont être caractérisés par une trajectoire stable. Cependant lorsque l'on examine plus précisément la forme des diagrammes de stabilité de la Figure 1-9 et de la Figure 1-15, on s'aperçoit que les ions de plus hauts rapports m/z vont se situer plus proches des limites d'instabilité du diagramme que ceux de rapports m/z plus faibles. Pour rendre compte des effets du potentiel V_0 sur le confinement des ions au centre d'un quadripôle, le concept de puits de potentiel de Dehmelt a été proposé pour modéliser l'efficacité de piégeage des ions dans une trappe ionique à trois dimensions.⁹⁰ En posant que la profondeur de ce puits peut s'évaluer telle que : $\bar{D} = \frac{1}{8} q_u V_0$ (1.23), il est alors possible d'anticiper qu'une valeur plus élevée de V_0 permettra d'augmenter la transmission des ions de plus haut rapport m/z .⁹¹ Cependant, comme cela contribue aussi à fixer la limite des plus bas rapports m/z à une valeur plus élevée pour ne pas les perdre, il peut être intéressant de moduler la

valeur de V_0 lors de l'acquisition d'un spectre de masse en mode MS-MS afin d'élargir la fenêtre de transmission.

3. Le processus d'activation collisionnelle en MS-MS

Le but de l'activation collisionnelle est de conférer à un ion à fragmenter, une quantité suffisante d'énergie dans une ou plusieurs de ses liaisons chimiques, afin de provoquer une rupture de son édifice moléculaire.⁹²⁻⁹⁴ L'apparition d'ions fragments issus de ce processus de dissociations induites par collisions (CID pour *Collision Induced Dissociation*), participe à la caractérisation structurale de l'ion précurseur sélectionné grâce à la reconstitution de ce qui peut être comparé à un puzzle moléculaire. Dans une cellule de collision fonctionnant comme un quadripôle en *RF-only*, un gaz cible comme l'argon ou l'azote, est introduit à des valeurs de pression de l'ordre de 5×10^{-3} mbar, cette pression pouvant atteindre $1,5 \times 10^{-2}$ mbar dans les cellules dites à haute pression.^{95,96} Dans ce qui sera décrit *infra*, l'activation collisionnelle supposera qu'un ion dit précurseur ou parent, sélectionné selon la valeur de son rapport m/z par un premier analyseur, pénètre dans un quadripôle fonctionnant en *RF-only* où il va entrer en collision avec le gaz cible présent à une certaine pression. Le principe est de convertir une partie de l'énergie cinétique de l'ion de masse m_i en énergie interne au cours d'une collision inélastique avec le gaz cible de masse m_g ($m_g = 40$ u pour l'argon et 28 u pour l'azote) supposé immobile. Ainsi que l'illustrent la Figure 1-18 et la Figure 1-19, l'expression décrivant le maximum d'énergie cinétique pouvant être transféré en énergie interne au centre de la masse au court de chaque événement collisionnel, s'obtient d'abord en réalisant une analyse vectorielle des quantités de mouvement avant et après collision dans un référentiel nommé « repère du laboratoire » (lab), puis au travers de l'élaboration d'un repère dont l'origine appelée « centre de masse » (*cm* pour *centre of mass*), se situe au point de l'espace où les quantités de mouvement des deux partenaires de collision sont égales et opposées.⁹⁷

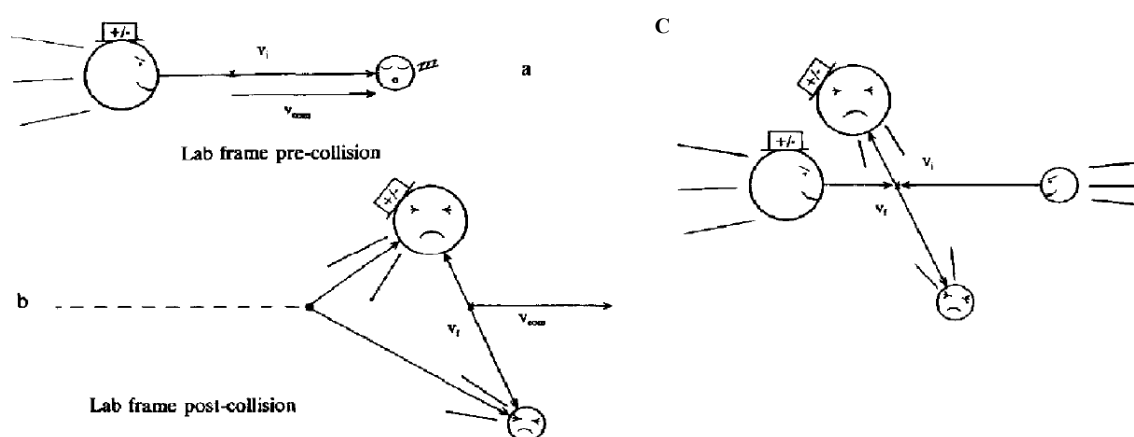


Figure 1-18 : Illustration des situations de pré et post collision décrites dans le référentiel a) et b) du laboratoire et c) du centre de masse.⁹⁷

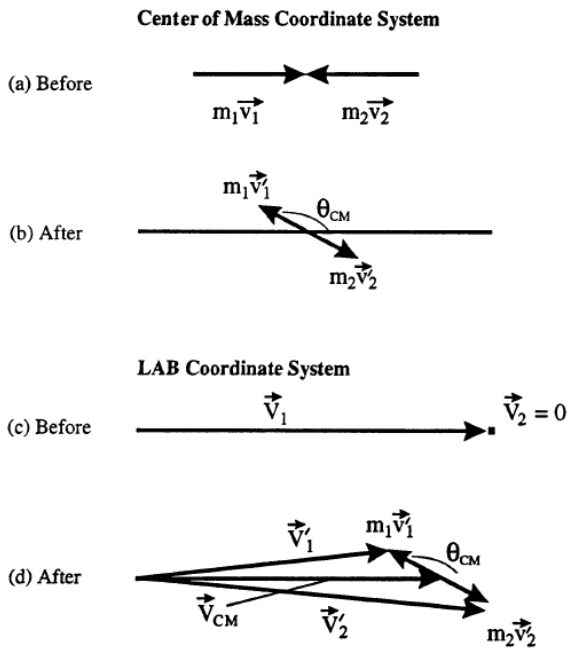


Figure 1-19 : Représentation des vecteurs quantités de mouvement d'un ion (m_1v_1) et d'un neutre (m_2v_2), avant et après collision dans un système de coordonnées défini à partir a) et b) du centre de masse et c) et d) lié au référentiel du laboratoire.

On peut ainsi poser que le maximum d'énergie pouvant être transféré au centre de la masse (E_{cm}) au cours d'un évènement collisionnel est tel que : $E_{cm} = E_{lab} \times \left(\frac{m_i}{m_i + m_g} \right)$ (1.24) où E_{lab} est l'énergie cinétique de l'ion dans le repère du laboratoire.⁹⁸ Ainsi que l'illustrent la Figure 1-20 et la Figure 1-21, le paramètre E_{lab} de l'équation (1.24) correspond à l'énergie cinétique de l'ion entrant dans le quadripôle, celle-ci étant reliée à la différence entre le potentiel appliqué sur la lentille d'extraction de l'interface à pression atmosphérique ou le guide d'ion (Q_0) et le DC-offset imposé aux barres du quadripôle de collision (q_2).⁹⁹ Il s'agit du paramètre V_q dans le cas de la Figure 1-20 où le potentiel de la source est supposé à la terre et de la différence entre le potentiel de la source (*source potential*) et le potentiel flottant (*DC offset RO2*) dans le cas de la Figure 1-21.

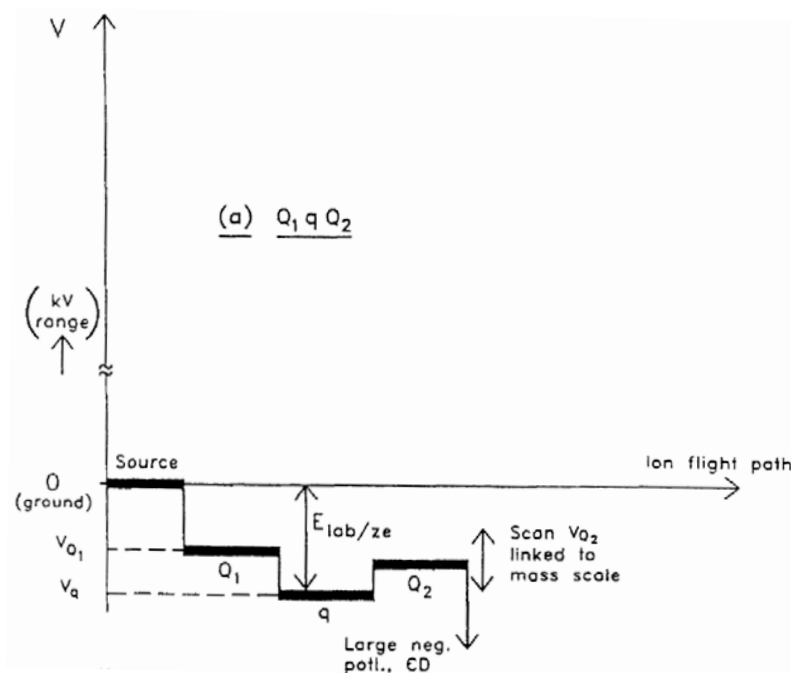


Figure 1-20 : Variation des potentiels électriques (V) qu'un ion positif peut subir lors de la traversée d'un spectromètre de masse de type triple quadripôles (*Ion flight path*).⁹⁹

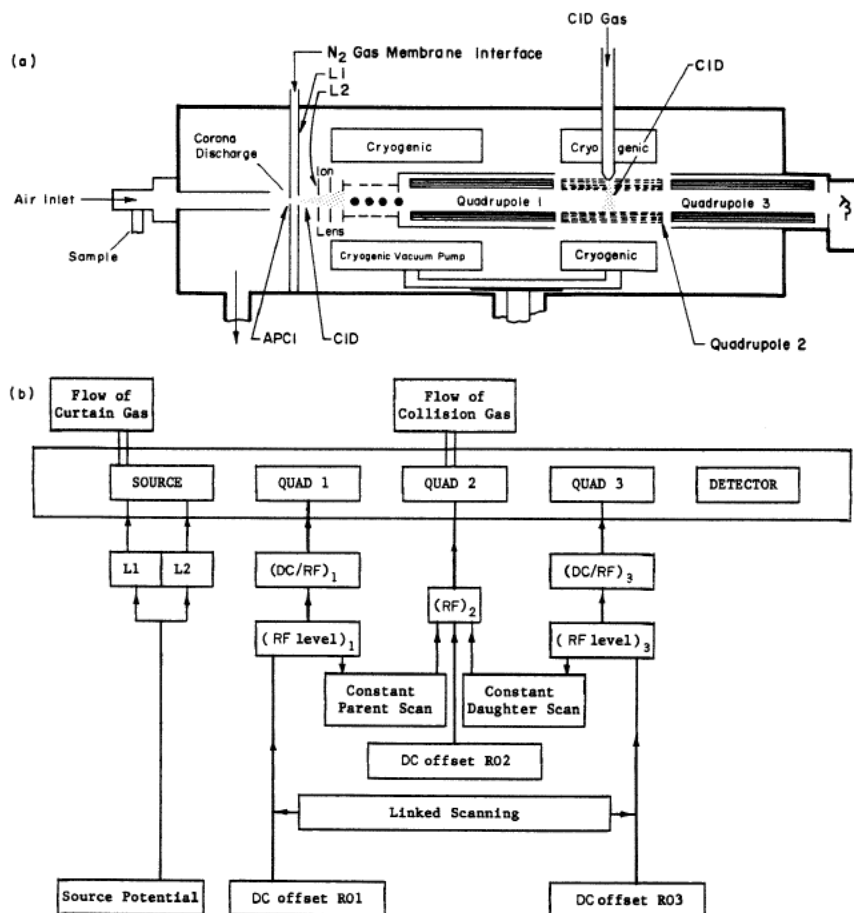


Figure 1-21 : a) Description d'un spectromètre de masse de type triple quadripôles et b) diagramme illustrant la nature des potentiels directs (DC) ou radiofréquence (RF) appliqués sur les différentes parties du spectromètre.⁹⁹

Mentionnons ici qu'avec l'introduction de nouvelles conceptions de spectromètre de masse MS-MS où les barres des cellules de collision quadripolaires ont été substituées par un assemblage d'une dizaine de petits segments d'électrodes cylindriques tels qu'illustrés dans la Figure 1-22, le paramètre E_{lab} correspond à la différence le DC offset (Q_0) appliqué sur le guide d'ions quadripolaire et le Road-Offset (RO2) appliqué sur le premier segment du dispositif.^{100,101}

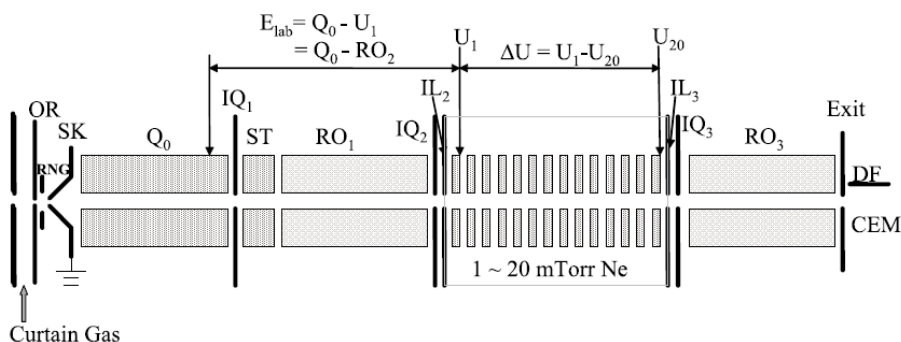


Figure 1-22 : Représentation des potentiels appliqués sur les différentes parties d'un spectromètre de masse de type triple quadripôles comprenant une cellule de collision segmentée.¹⁰⁰

Expérimentalement, ce paramètre E_{lab} est associé à l'énergie de collision E_{coll} qu'un ion sélectionné subit au sein du quadripôle de collision pour activer ses réactions de dissociation. Dans le cas de la fragmentation de l'ion du fer pentacarbonyle (voir Figure 1-23), l'augmentation de la valeur de E_{coll} conduit à induire d'avantage de réactions de fragmentation.¹⁰² Ainsi, pour $E_{coll} = 5$ eV, l'ion $Fe(CO)_5^+$ sélectionné de rapport m/z 196 (non montré sur les spectres MS-MS), ne subit que deux réactions successives de pertes de monoxyde de carbone conduisant à la formation des ions fragments de rapports m/z 168 et m/z 140. Par contre, dès que la valeur de E_{coll} est augmentée pour atteindre 28 eV, ce sont quatre réactions successives de pertes de ligand CO qui sont observées. Ceci est dû à une accumulation d'énergie interne plus abondante au sein de l'ion à dissocier. Notons que dans le cas d'expériences de type CID-MS-MS où le premier analyseur de sélection est un quadripôle, les valeurs de E_{coll} ne dépassent pas la centaine d'électronvolts. Dans ce cas, les collisions sont dites de faible énergie.

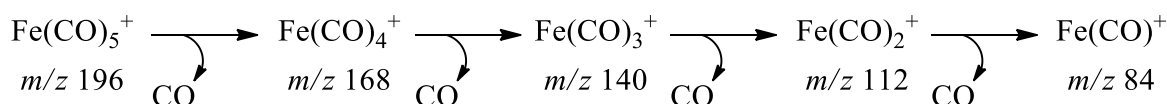


Figure 1-23 : Réactions de fragmentation de l'ion $Fe(CO)_5^+$ par pertes successives d'un ligand CO

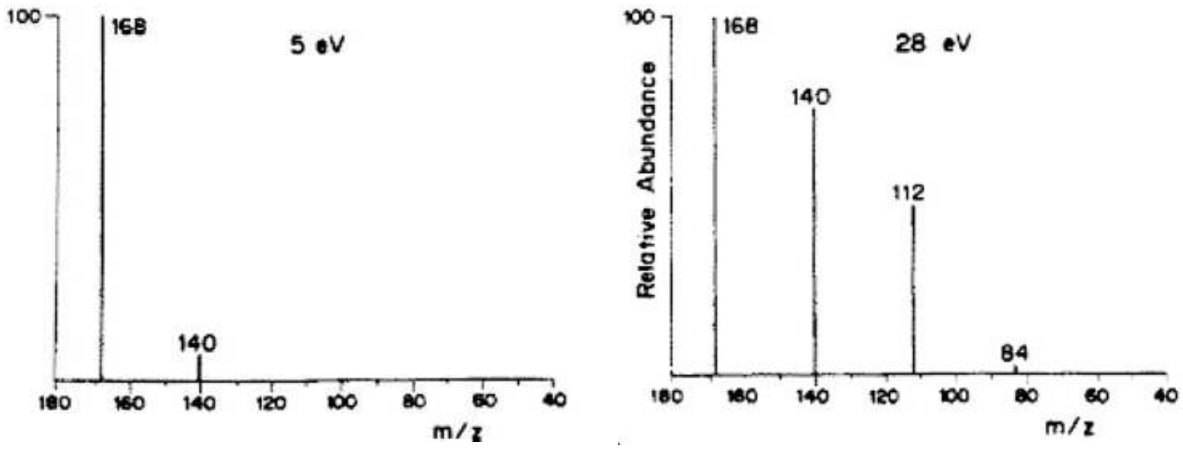


Figure 1-24 : Spectres de masse CID-MS-MS réalisés au sein d'un spectromètre de type triple quadripôle à des valeurs de $E_{coll} = E_{lab}$ de 5 et 28 eV à partir de la sélection de l'ion m/z 196 $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$.¹⁰²

Afin de mieux rendre compte du processus d'accumulation d'énergie interne au cours de l'activation collisionnelle, un modèle de collision partiellement élastique a été proposé.^{103,63} Ce modèle considère d'abord que seule une fraction η de E_{cm} est convertie en énergie interne (E_{int}), le reste étant conservé dans l'énergie de translation.^{104,105} Le paramètre η représente donc un taux de transfert qui varie entre 0,1 et 0,3 selon la nature de l'ion et du gaz cible.^{104,106,107} Avec le modèle de collision partiellement élastique, une fonction dite *IET,SC* (pour *Internal Energy Transfert in a Single Collision*) est introduite pour calculer la probabilité de transférer une certaine quantité d'énergie cinétique en énergie interne au cours d'une seule collision.¹⁰⁸ Elle s'écrit telle que :

$$P^{IET,SC}(E_{int}, E'_{int}, E'_{kin}) = 0.46 \left\{ \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{E_{int} - E'_{int}}{0.5} \right)^2 \right] \right\} + \left\{ 0.71 \frac{[\eta E_{cm} - (E_{int} - E'_{int})]^{0.75}}{\eta E_{cm}} \right\} \quad (1.25).$$

La fonction (1.25) $P^{IET,SC}(E_{int}, E'_{int}, E'_{kin})$ permet d'exprimer la probabilité qu'un ion qui serait initialement dans un état caractérisé par une énergie cinétique E'_{kin} et une énergie interne E'_{int} pourrait occuper un état E_{int} au cours d'un seul évènement collisionnel. On précisera que cette fonction est nulle pour $E_{int} - E'_{int} > E_{com}$ et qu'elle n'est valable que pour $E_{int} > E'_{int}$. De façon plus précise, la première partie entre crochets de l'expression de fonction (1.25) indique que plus l'écart $E_{int} - E'_{int}$ est important (écart correspondant à une différence d'énergie de peuplement), moins la probabilité de peupler des états excités est grande. La deuxième partie additive entre crochets de la fonction (1.25) permet aussi d'anticiper le fait que plus la valeur de E_{lab} et donc E_{cm} est élevée, moins la probabilité de transfert au cours d'une simple collision sera importante.

A cause de la pression de gaz qui règne dans une cellule de collision, il faut envisager que plusieurs évènements collisionnels successifs vont participer à l'accumulation d'énergie interne dans un ion

avant que celui-ci ne se dissocie. Il faut donc multiplier la fonction (1.25) par la fréquence de collisions ω_i . Celle-ci s'exprime telle que : $\omega_i = \sigma_i \left(\sqrt{2E'_{\text{kin}}/m_i} \right) \frac{P_g}{k_B T_g} = \sigma_i \frac{P_g}{k_B T_g}$ (1.26) où k_B est la constante de Boltzmann, P_g et T_g sont respectivement la pression et la température du gaz cible. Dans l'expression (1.26), σ_i représente la section efficace de collision de l'ion. Ce paramètre exprimé généralement en Å^2 dépend de la vitesse de l'ion, mais surtout des rayons des partenaires entrant en collision (l'ion et le gaz cible) considérés comme des sphères rigides, que ce soit de manière rasante ou frontale.

Enfin, dans le modèle de collision partiellement élastique, la perte d'énergie cinétique qui a été convertie en énergie interne permettant d'accéder un état E_{int} de l'ion, conduit à une perte d'une certaine quantité de cette énergie de translation initiale $E_{\text{lab}} = E'_{\text{kin}}$. Ainsi, après une collision partiellement élastique (*PEL* pour *Partial Elastic Lost*), la perte d'énergie de translation (*TEL* pour *Translation Energy Lost*), peut être calculée telle que : $TEL^{\text{PEL}} = -E_{\text{cm}} \frac{2m_i + m_g}{m_i + m_g}$ (1.27).¹⁰⁵ En

cohérence avec la formule (1.25), cette fonction TEL^{PEL} peut être aussi assimilée à une fonction de probabilité de transfert $P_i^{\text{KET,SC}}(E'_{\text{kin}}, E'_{\text{kin}})$ d'un état d'énergie cinétique E'_{kin} vers un état E_{kin} se produisant au cours d'une simple collision. C'est donc ce nouvel état caractérisé par une énergie cinétique $E_{\text{kin}} = E'_{\text{kin}} + TEL^{\text{PEL}}$ qu'il faudra considérer lors de l'évènement collisionnel qui surviendra ensuite.

IV. L'analyseur à temps de vol

Le principe fondateur de l'analyseur à temps de vol (ou ToF pour *Time of Flight*) fut de proposer une mesure de la valeur du rapport m/z des ions grâce à la détermination de leur temps de vol (t_L) lorsqu'ils évoluent dans une région libre de champ de longueur L qui sépare l'entrée des ions dans l'analyseur de leur interaction avec le détecteur positionné à la fin de cette zone (voir Figure 1-25).¹⁰⁹

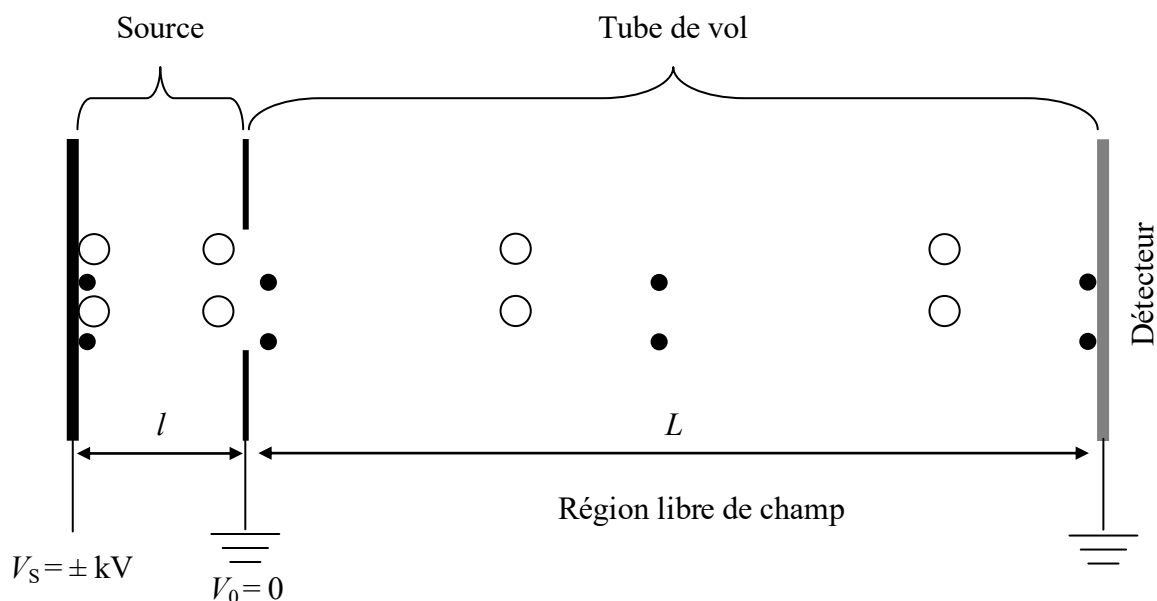


Figure 1-25 : Description du fonctionnement d'un analyseur à temps de vol linéaire.

Au temps de dérive des ions dans l'analyseur, il faut ajouter un temps de séjour des ions dans une zone d'accélération de dimension l où règne un champ électrique d'intensité $(E = \frac{V_S}{l})$. C'est cette partie du spectromètre de masse qui permet d'injecter les ions dans l'analyseur avec une vitesse $v_{acc} = \frac{l}{t_l}$ (1.28), qui est fonction du temps de séjour (t_l) dans la zone d'accélération. Les lois

fondamentales de la dynamique conduisent à exprimer d'abord le temps de vol total puis le rapport

$$m/z \text{ des ions tels que : } t_{vol} = t_l + t_L = \left[\left(\frac{m}{z} \right) \frac{1}{2 \cdot e \cdot v_{acc}} \right]^{1/2} (2l + L) \Leftrightarrow \frac{m}{z} = \frac{2 \cdot e \cdot v_{acc}}{(2l + L)} (t_{vol})^2 = Cste (t_{vol})^2$$

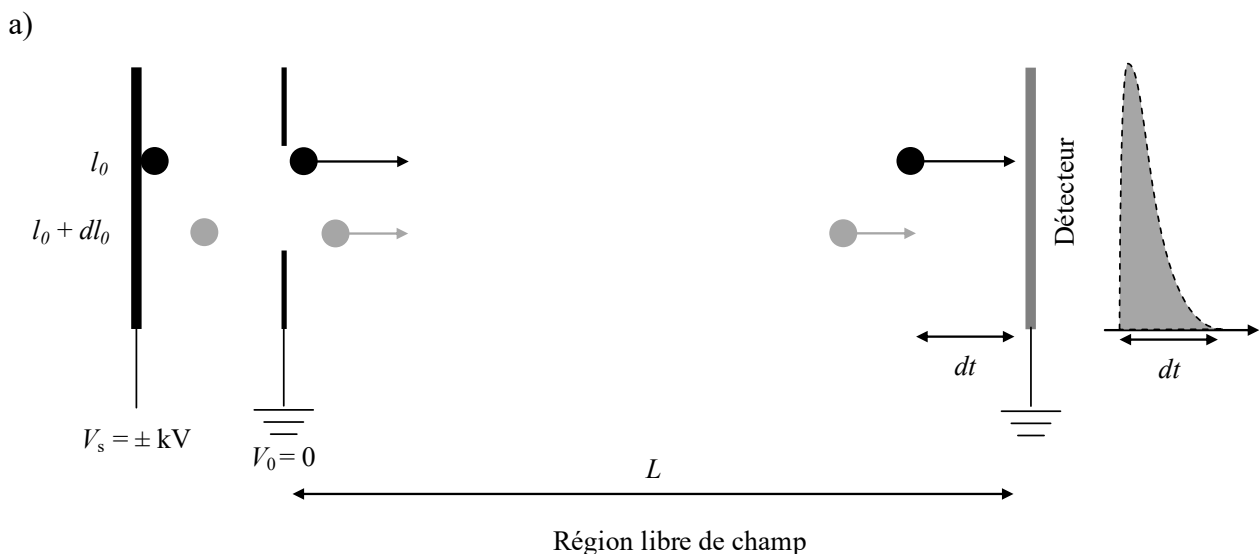
(1.29) où e est la charge élémentaire.^{110,111} La valeur du rapport m/z des ions est donc directement liée au carré de leur temps de vol. Avec l'analyseur à temps de vol, les spectres de masse obtenus sont le résultat de l'injection d'une population d'ions comprenant les espèces de plus bas rapport m/z qui arrivent les premières au détecteur et celles de plus haut rapport m/z qui interagissent les dernières avec ce même détecteur. Cette population pénètre dans l'analyseur à l'aide de pulses électriques de durées déterminées et selon des fréquences adaptées. Lorsque les analyseurs ToF sont couplées avec des sources d'ionisation en continue comme une source ESI, il est nécessaire d'adapter le dispositif d'injection des ions au fonctionnement de l'analyseur. Pour cela, l'entrée de l'analyseur est positionnée orthogonalement au trajet du faisceau d'ions qui émergent de la source d'ionisation. Au préalable, les ions auront cheminé à travers un système de lentilles de focalisation quadripolaires ou hexapolaires, avant d'atteindre la zone d'accélération où ils seront redirigés vers l'analyseur grâce à l'application d'un champ électrique agissant orthogonalement à la direction de leur trajectoire initiale.

Dans ce cas, les dispositifs sont nommés « oa-ToF » pour « *orthogonal acceleration ToF* ». ¹¹² La fréquence d'injection des ions doit être adaptée au cycle de vol dans l'analyseur et un nouveau pulse électrique ne peut intervenir qu'après l'arrivée au détecteur de l'ion de plus haut rapport m/z . Quand un tel analyseur est interfacé avec une source produisant des ions en continu, il faut se rendre compte qu'une grande partie de la population est perdue car elle poursuit sa trajectoire sans être déviée en direction du ToF lors des phases d'enregistrement de spectres de masse. On considère d'ailleurs qu'une fréquence de pulsation du champ électrique de l'ordre de plusieurs kHz permet d'obtenir un rendement d'échantillonnage de la population d'ions de 5 à 50 %.

La résolution d'un analyseur à temps de vol s'exprime à partir de l'inverse de la dispersion des temps d'arrivée au détecteur telle que :

$$R = \frac{(m/z)}{d(m/z)} = \frac{t_{vol}^2}{2t_{vol}dt_{vol}} = \frac{t}{2dt} \quad (1.30)$$

Ainsi que l'illustre la Figure 1-26, la dispersion en temps d'arrivée des ions au détecteur dépend non seulement de la distribution de leurs composantes de vitesse en direction du tube de vol et donc orthogonalement à leur trajectoire dans la zone d'accélération, mais aussi de la position initiale à partir de laquelle les ions de même m/z sont accélérés vers la région de dérive de longueur fixe L .



b)

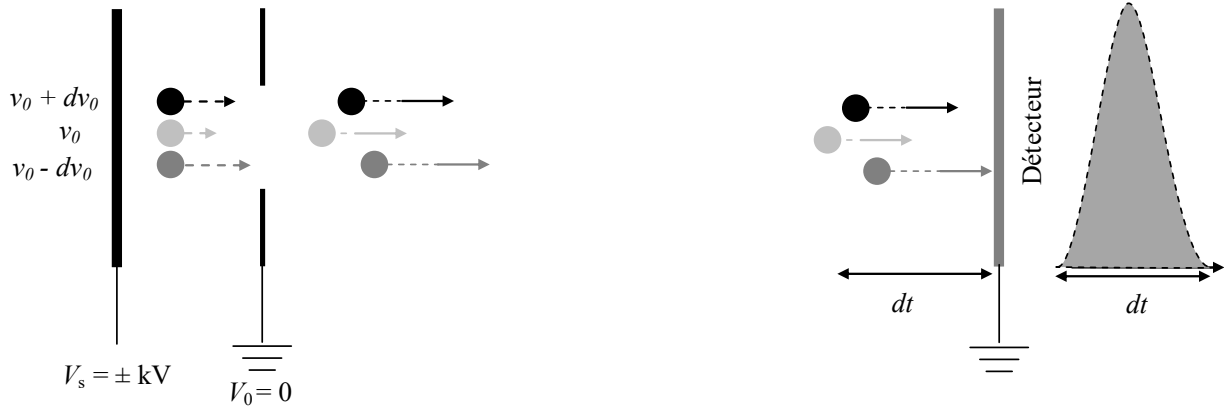


Figure 1-26 : Illustration de l'influence des positions (a) et des vitesses initiales (b) relatives des ions sur la résolution d'un signal pour un même rapport m/z .

Plus un ion se situe loin de la sortie de la zone d'accélération, plus il subit la pleine influence du champ d'accélération E qui lui confère une vitesse $v_0 = \sqrt{\frac{z}{m}(2eEl_0)}$ (1.31). La dispersion en vitesse

d'ions injectés dans le tube de vol s'exprime telle que : $v_0 + dv_0 = \left\{ \frac{2ze}{m} [E(l_0 + dl_0)] \right\}^{\frac{1}{2}}$ (1.32). Elle

rend compte de la dispersion en temps de vol qui induit la détérioration de la résolution du spectre. Pour minimiser cette dispersion, trois améliorations technologiques ont été proposées.^{113,114} La première consiste à introduire une méthode d'extraction à plusieurs étages, assez souvent deux, de longueurs l_1 et l_0 et dans lesquels règnent des champs électriques respectivement E_1 et E_0 . Ces étages conduisent d'une part, à injecter les ions dans le tube de vol avec une vitesse initiale

$v_0 = \left(\frac{2ze}{m} \right)^{\frac{1}{2}} (E_1 l_1 + E_0 l_0)^{\frac{1}{2}}$ (1.33) et d'autre part, à définir un plan de focalisation d'ions de même

m/z qui coïncidera avec le plan du détecteur. En première approximation, il a pu être établi qu'avec une distance de focalisation au détecteur considérée telle que $d = 2l_0$, le temps nécessaire pour

atteindre ce plan sera tel que : $t_d = \left(\frac{2ze}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{d}{(E_1 l_1 + E_0 l_0)^{\frac{1}{2}}} \right]$ (1.34). Pour une zone d'accélération où

$l_1 = l_0$, la distance pour laquelle les ions de même m/z mais de vitesses initiales différentes se focaliseront sur le détecteur sera : $d = 2l_1 \left(1 + \frac{E_0}{E_1} \right)$ (1.35). Il suffit donc de modifier le rapport entre

les intensités des deux champs électriques ajustés à l'aide des potentiels appliqués dans ces zones pour améliorer la résolution du signal. La deuxième amélioration technologique a elle, été plus décisive dans la diffusion des analyseurs à temps de vol dans les laboratoires. Elle correspondait à

l'insertion d'un miroir électrostatique ou réflectron dans le tube de vol, à l'opposé de l'entrée des ions dans le ToF. Ainsi que l'illustre la Figure 1-27, l'action d'un réflectron est d'agir encore plus efficacement sur la dispersion temporelle des ions quittant la zone d'accélération même si celle-ci a été réduite grâce à l'extraction à étages.

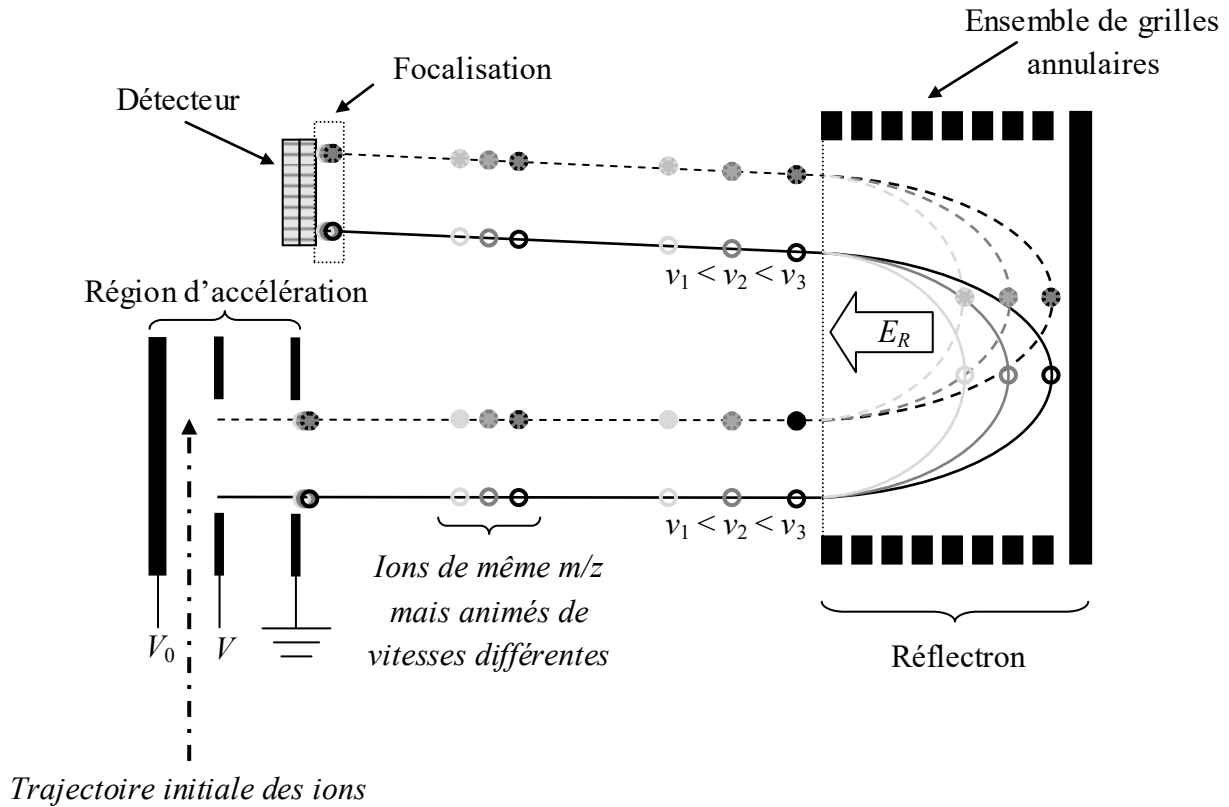


Figure 1-27 : Principe de fonctionnement d'un analyseur à temps de vol muni d'un réflectron

Un réflectron est constitué d'une succession de lentilles annulaires séparées d'une distance d_R et portées à des potentiels V_R croissants. Le champ électrique E_R qui en résulte, s'oppose à la progression des ions évoluant dans ce dispositif. Les ions sont en fait progressivement ralentis, jusqu'à ce que leur vitesse s'annule à une certaine distance. Leur trajectoire s'inverse et les ions sont alors redirigés vers la sortie du réflectron en direction du détecteur. Pour une population d'ions de même rapport m/z , mais qui sont animés de vitesses et donc d'énergies cinétiques différentes, les plus rapides passeront plus de temps dans le réflectron, car ils pénétreront plus profondément dans le champ électrique. Le principe de fonctionnement du réflectron étant celui d'un miroir électrostatique, à la sortie de celui-ci tous les ions conservent la valeur de module du vecteur vitesse qu'ils avaient à l'entrée, seul le sens de ce vecteur est inversé. Ainsi, les ions les plus rapides qui sont sortis les derniers de la région définie par le miroir électrostatique, pourront atteindre le détecteur dans le même laps de temps que les ions les plus lents émergeant du réflectron, à la condition que les dimensions de l'analyseur et les potentiels appliqués soient adaptés à cette focalisation.

La troisième amélioration technologique a consisté, pour les concepteurs de dispositifs à temps de vol, à modifier des parties situées en amont de l'analyseur, en insérant entre la source et la zone d'accélération orthogonale vers le ToF, un guide d'ions multipolaires (quadripôle ou hexapôle) ou une cellule quadripolaire dite de haute pression (voir Figure 1-28).

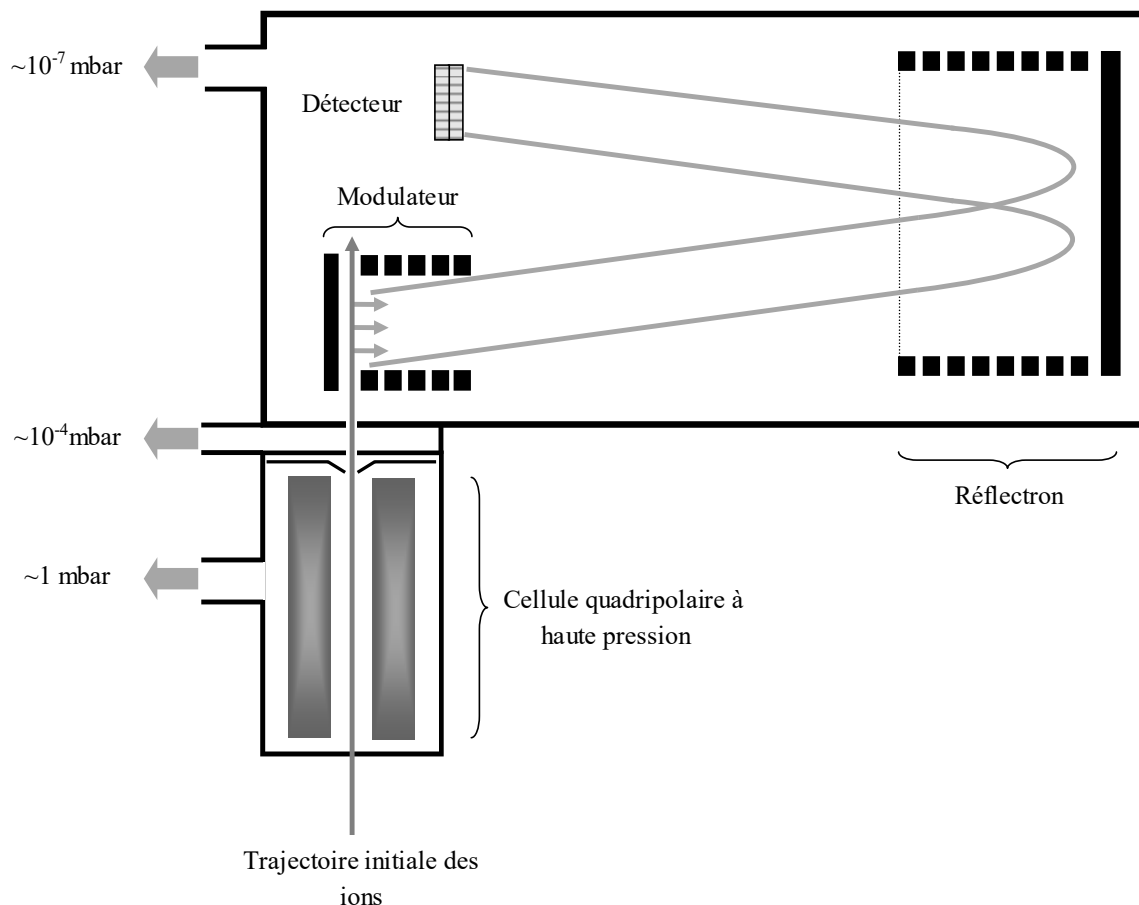


Figure 1-28 : Schéma descriptif d'un analyseur à temps de vol avec réflectron incorporant un dispositif de guide d'ions de type quadripolaire

L'objectif d'une telle modification instrumentale a été de participer à la focalisation du faisceau d'ions dirigés vers la zone d'accélération et de rendre plus homogène l'ensemble de leurs valeurs d'énergie cinétique. S'il est inutile de revenir ici en détail sur les propriétés des quadripôles fonctionnant en *RF-only* de ramener périodiquement les ions au centre du dispositif, il peut être intéressant de mentionner leur rôle comme cellule de haute pression. En effet, lorsque le faisceau d'ions pénètre dans la zone d'accélération, la distribution d'énergie cinétique des ions qui le constituent peut conduire à des discriminations en masse lors de l'enregistrement du spectre. Au cours du pulse d'accélération vers le ToF, les ions de plus faibles et de fortes valeurs d'énergie cinétique peuvent être trop déviés de la trajectoire orthogonale d'injection et ne pas pouvoir entrer en interaction avec le détecteur. C'est l'introduction d'un gaz neutre à une pression de l'ordre du millibar dans la cellule quadripolaire qui précède la région d'accélération, qui va permettre d'apporter une solution à ce

problème de défocalisation en direction. Les collisions multiples et de faibles énergies qui vont se produire dans la cellule, vont conduire à ralentir les ions et à atténuer l'amplitude de leurs mouvements radial et axial. Les distributions des valeurs de leurs vitesses et par conséquent de leurs énergies cinétiques, se trouvent ainsi considérablement réduites. C'est alors une population d'ions énergétiquement très homogène qui est injectée dans le tube de dérive, contribuant non seulement à une meilleure résolution du signal, mais aussi à une collection plus efficace des ions au détecteur. D'après ce qui a été décrit *supra* concernant le fonctionnement des cellules de collision quadripolaires fonctionnant en *RF-only*, l'introduction d'une cellule haute pression peut donc avoir deux vertus : d'abord, celle d'améliorer la résolution et l'intensité du signal quand les collisions de très faibles énergies conduisent à une thermalisation des ions, puis, celle de disposer d'une spectrométrie de masse en mode CID-MS-MS, lorsque par exemple, un analyseur quadripolaire précède cette cellule. Un tel spectromètre de masse hybride est dénommé QqToF et son intérêt réside dans le fait que les spectres d'ions de sources (MS simple) ou d'ions fragments (MS-MS) seront obtenus en haute résolution et avec la possibilité de révéler leur composition élémentaire grâce à des mesures de masse précises.⁸⁴

Toutes ces améliorations ont été à l'origine de l'avènement de la technologie ToF dans le champ d'application de l'analyse chimique puisqu'elle permet de réaliser des spectres de masse avec des valeurs de résolutions courantes de 25 000 à 60 000 et des précisions de mesures inférieures à 2 ppm et de les associer à des dispositifs dits de spectromètres de masse hybrides.

V. Les analyseurs à résonance cyclotronique des ions et transformée de Fourier

Les spectromètres de masse dits FT-ICR (*Fourier Transform - Ion Cyclotron Resonance*) sont indubitablement les instruments qui conduisent aux meilleurs pouvoirs de résolution et aux mesures de masses les plus précises. Comme les autres types d'analyseurs, leur fonctionnement a fait l'objet de nombreuses descriptions théoriques dans la littérature et nous nous contenterons ici de n'en fournir qu'une présentation concise, eu égard à leur utilisation relativement restreinte dans le contexte de ces travaux de thèse. L'analyseur ICR est un dispositif à piégeage d'ions de géométrie idéalement cylindrique à l'intérieur duquel règne un vide poussé (de l'ordre de 10^{-9} mbar). Ainsi que le montre la description de la Figure 1-29, deux plaques de piégeage forment la base du cylindre, deux plaques courbes d'excitation et deux plaques courbes de détection délimitent le corps du cylindre ICR.^{115,116,117}

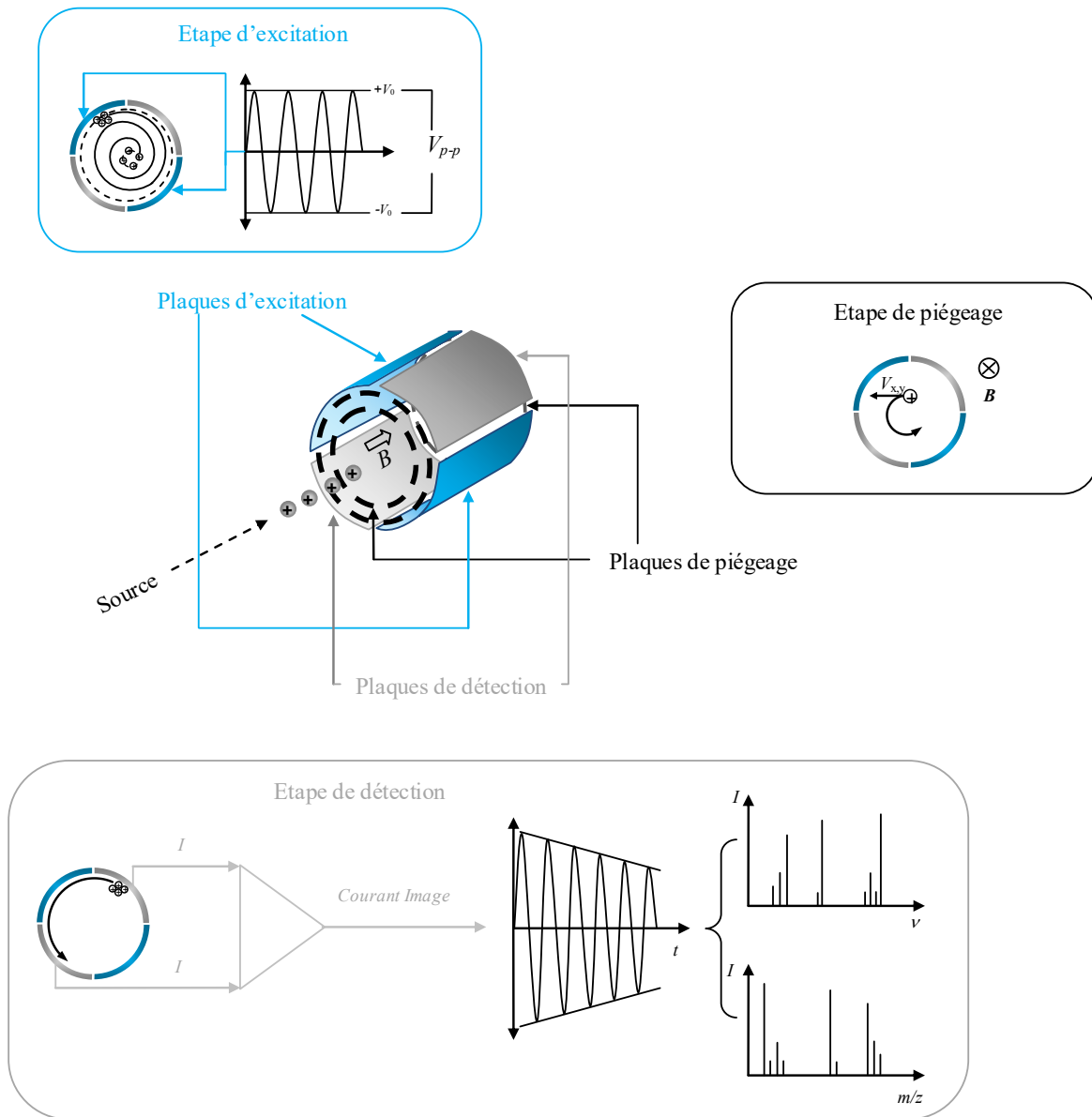


Figure 1-29 : Principe de fonctionnement d'un analyseur à résonance cyclotronique des ions et transformée de Fourier

Les ions qui pénètrent dans la cellule ICR sont piégés grâce à un potentiel de faible amplitude appliqué aux plaques de piégeage ; ils sont alors soumis à un champ magnétique intense B_0 . La force de Lorentz F_B qui s'exerce sur la composante de leur vecteur vitesse $v_{x,y}$ perpendiculaire à la direction de B_0 , conduit les ions à adopter un mouvement circulaire uniforme ou cyclotronique lorsque la force centrifuge équilibre la force de Lorentz telle que :

$$F_B = q \cdot v_{x,y} \cdot B_0 = \frac{m \cdot v_{x,y}^2}{r} = m \cdot v_{x,y} \cdot \omega \quad (1.36)$$

où r est le rayon de la trajectoire des ions dans la cellule ICR et ω_c est leur vitesse angulaire. Le rapport

$$m/z \text{ est relié à la fréquence cyclotronique } \nu_c \text{ de l'ion selon l'expression : } \nu_c = \frac{\omega_c}{2\pi} = \frac{B_0}{2\pi(m/ze)} \quad (1.37)$$

. Ainsi que l'illustre la Figure 1-30, la valeur de ν_c est fonction du rapport m/z des ions piégés pour

une même intensité de champ magnétique. L'augmentation de l'intensité de B_0 donne accès à une plus large gamme de valeurs de fréquences ; ce qui participe à l'amélioration de la résolution du signal.

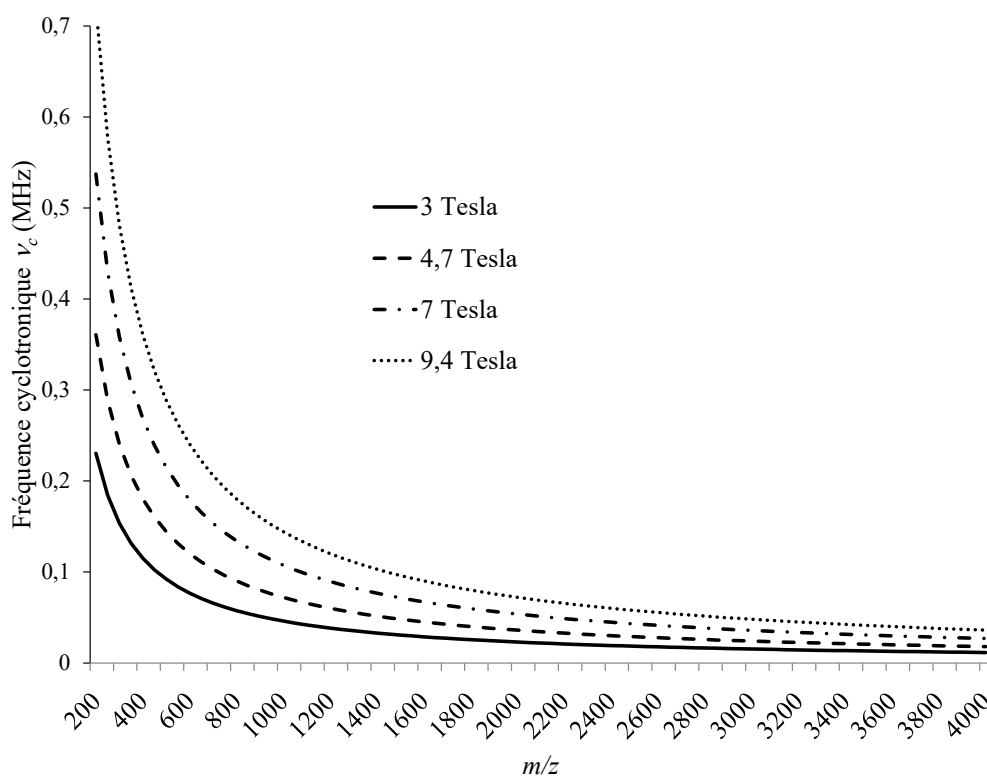


Figure 1-30 : Courbes représentant l'évolution des valeurs de fréquence de résonances cyclotroniques en fonction du rapport m/z des ions piégés dans une cellule ICR pour différentes valeurs d'intensité de champ magnétique communément utilisées en FT-ICR

La détection du signal est réalisée par l'intermédiaire des plaques d'excitation qui vont générer un champ électrique oscillant à l'intérieur de la cellule. Celui-ci va contraindre le nuage d'ions à adopter une trajectoire de rayon supérieur à leur rayon de piégeage. Les ions qui étaient initialement au centre de la cellule, se placent sur une nouvelle orbite qui les fait passer périodiquement à proximité des plaques de détection. La polarisation régulière de ces dernières va créer un « courant image » constitué d'un mélange de fréquences cyclotroniques dont chaque amplitude peut être reliée à la quantité de charges du nuage d'ions. Le traitement du signal par transformée de Fourier, va alors permettre de générer un spectre de masse lorsque les valeurs de ν_c sont substituées par celles de m/z comme l'indique l'équation (1.37). Les spectromètres de masse de type FT-ICR permettent d'accéder à des valeurs de résolution qui peuvent atteindre le million avec des mesures de masse dont la précision peut être inférieure à la partie par million comparativement à une masse théorique calculée à partir d'une composition élémentaire donnée.

VI. Les effets d'énergie interne en spectrométrie de masse

1. Vitesse de réaction et abondance des ions fragments

La production d'ions gazeux et leur transfert dans le vide du spectromètre de masse ne peuvent être dissociés d'une augmentation de leur énergie interne. Ceci est dû notamment à la réaction d'ionisation de la molécule et/ou aux collisions qui peuvent se produire lors des étapes de désolvatation en electrospray, ou au cours des activations de dissociation dans les cellules de collision en MS-MS.⁹⁴

Dans un spectromètre de masse, un ion peut ainsi se dissocier selon une série de réactions consécutives ou compétitives. Les vitesses de ces réactions vont permettre de définir l'abondance des ions qui arrivent au détecteur, que ceux-ci soient des ions fragments ou des ions parents ayant survécu au processus de dissociation. La décomposition unimoléculaire d'un ion M dont on ne précisera pas ici l'état de charge, et que l'on écrit $M \rightarrow A$ où A est l'ion produit, est caractérisée par une constante de vitesse de fragmentation k . Si la vitesse de disparition de l'ion M est telle que :

$v_M = k \cdot I_M = -\frac{dI_M}{dt}$ (1.38) où I_M représente l'abondance de l'ion M, alors, le rapport des intensités d'ions à tout instant t

s'obtient par intégration de l'expression : $k \cdot dt = -\frac{dI_M}{I_M}$ (1.39), telle que :

$$\int_{t_0}^t k \cdot dt = -\int_{I_{M,0}}^{I_{M,t}} \frac{dI_M}{I_M} \Leftrightarrow -\ln \frac{I_{M,t}}{I_{M,0}} = k(t - t_0) \quad (1.40), \text{ conduisant à : } \frac{I_{M,t}}{I_{M,0}} = \exp[-k(t - t_0)] \quad (1.41).$$

En prenant en compte que t_0 correspond à la formation de l'ion M ou à son excitation et que $I_{M,0}$ est l'abondance des ions parents avant la fragmentation, normalisée à l'unité, on écrit que l'abondance ou l'intensité de l'ion M à tout instant t est telle que : $I_{M,t} = e^{-k \cdot t}$ (1.42). Comme en spectrométrie de masse la somme de toutes les intensités des ions d'une même espèce chimique est normalisée à l'unité, on écrira que la valeur de l'intensité d'un ion fragment A à tout instant t est : $I_{A,t} = 1 - e^{-kt}$

(1.43). Lors de réactions compétitives, au cours desquelles un même ion parent peut conduire à deux ions fragments différents A et B avec : $M \xrightarrow{k_1} A$ et $M \xrightarrow{k_2} B$, l'abondance de l'ion parent M

sera liée à la somme des constantes de vitesse des réactions individuelles telle que : $I_{M,t} = e^{-\sum_{i=1}^n k_i \cdot t}$ (1.44).

Les intensités des ions fragments A et B seront respectivement telles que : $I_{A,t} = \left(\frac{k_1}{\sum_{i=1}^n k_i} \right) \left(1 - e^{-\sum_{i=1}^n k_i t} \right)$

$$(1.45) \text{ et } I_{B,t} = \left(\frac{k_2}{\sum_{i=1}^n k_i} \right) \left(1 - e^{-\sum_{i=1}^n k_i t} \right) \quad (1.46).$$

Dans le cas de réactions de fragmentation consécutives que l'on écrit : $M \xrightarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$, les équations permettant de calculer les abondances des ions, peuvent être obtenues *via* un certain nombre de simplifications n'introduisant pas d'erreurs d'évaluations trop importantes telles que si pour l'ion parent, $I_{M,t} = e^{-k_1 t}$ (1.47), alors, pour l'ion fragment de 1^{ère} génération $I_{A,t} = (1 - e^{-k_1 t}) e^{-k_2 t}$ (1.48) et pour l'ion de 2^{ème} génération, $I_{B,t} = (1 - e^{-k_1 t})(1 - e^{-k_2 t})$ (1.49). Il ressort des expressions (1.44) à (1.46) que si la valeur de chaque constante de vitesse de réaction de dissociation k_i participe à la détermination de l'intensité des ions affichée sur un spectre de masse, la fenêtre temporelle d'observation de la réaction de dissociation est aussi un paramètre à considérer pour anticiper la quantité d'ions arrivant au détecteur. Dans ce contexte, le temps de résidence d'un ion dans un spectromètre de masse est aussi un paramètre important à considérer. Il peut varier de 10^{-12} seconde à plusieurs secondes suivant le type d'analyseur et ainsi que l'illustre la Figure 1-31, les méthodes d'activation des réactions de dissociation peuvent être associées à des fenêtres d'observation différentes.¹¹⁸

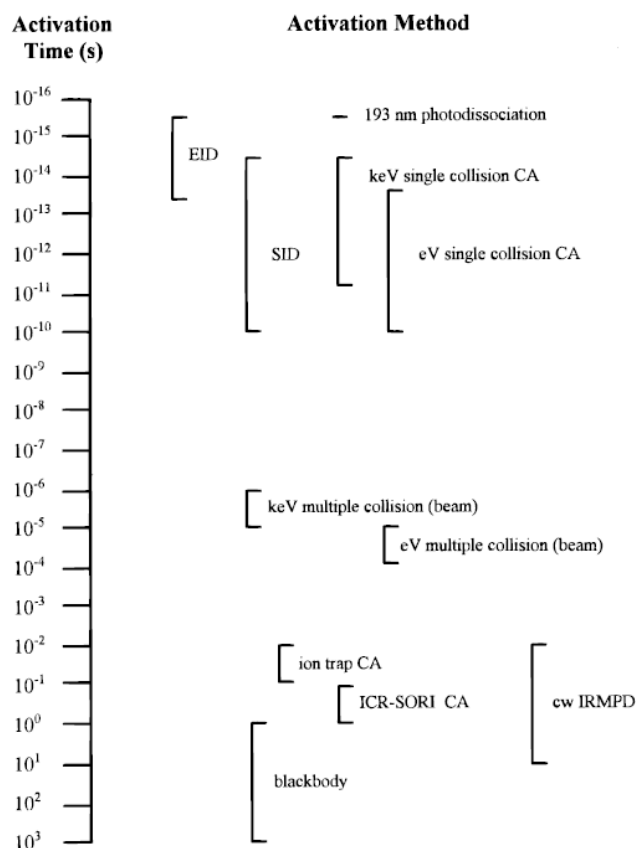


Figure 1-31 : Gammes typiques de temps d'activation en fonction des méthodes d'activation de fragmentation utilisables en spectrométrie de masse MS-MS. On notera la signification des acronymes suivants : EID pour *Electron Induced Dissociation* ; SID pour *Surface Induced Dissociation* ; CA pour *Collisional Activation* ; ICR-SORI pour *Ion Cyclotron Resonance – Sustained Off-Resonance Irradiation*.¹¹⁸

Dans le cas d'un triple quadripôle, la méthode d'activation collisionnelle caractéristique des appareils à faisceau d'ions (noté « *beam* » dans la Figure 1-31) est associée à une fenêtre d'observation de la réaction de dissociation de l'ordre de 10⁻⁴ s. D'autres calculs permettent d'ailleurs de considérer que c'est aussi le temps que mettra l'ion pour traverser le spectromètre de masse de la source au détecteur. Une simple application numérique permet d'évaluer que la survie de la moitié des ions parents lors de la traversée d'un spectromètre de masse quadripolaire est telle que : $\ln(0,5) = -k \cdot t_{1/2}$, induisant une valeur de constante de leur réaction de fragmentation de l'ordre de $7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, si on la relie à un temps de demi-vie ($t_{1/2}$) telle que $k = 0,69 / t_{1/2}$ (1.50). L'amplitude de k va donc gouverner ce temps de survie.

2. Les constantes de vitesse des réactions unimoléculaires

La plupart des théories cinétiques de décompositions unimoléculaires sont liées à des processus thermiques où les collisions entre molécules, solvant ou gaz tampon, régissent les équilibres entre

activation et désactivation énergétiques. L'énergie interne d'une espèce chimique donnée est alors assujettie au paramètre de température de l'environnement. La situation est différente en spectrométrie de masse où l'activation énergétique est liée à une accumulation d'énergie interne dans l'ion au cours de processus qui n'impliquent pas d'équilibre avec un réservoir thermique. Dans ce contexte, les énergies internes moyennes des ions ne peuvent pas être calculées à partir d'une distribution de type Maxwell-Boltzmann, et les constantes de vitesse de réaction ne peuvent être associées à un paramètre de température thermodynamique T .¹¹⁹ Dans le contexte des dissociations unimoléculaires se produisant dans un spectromètre de masse, la constante de vitesse d'une réaction

peut être exprimée comme une fonction de l'énergie interne E_{int} telle que : $k^{i,j}(E_{\text{int}}) = \nu \left(\frac{E_{\text{int}} - E_0}{E_{\text{int}}} \right)^{s-1}$

où ν est appelé le facteur de fréquence de la réaction, s est le nombre d'oscillateurs ou de degrés de liberté de vibration, et E_0 est l'énergie critique de la réaction que l'on peut comparer à l'énergie d'activation E_a (mais à 0 K) lors de réactions thermiquement activées. Cette constante de vitesse $k^{i,j}(E_{\text{int}})$ de dissociation d'un ion i dans un état d'énergie interne donné E_{int} produisant un ion fragment j , est liée à la théorie dite RRRK dont on pourra trouver la démonstration théorique dans de nombreux ouvrages et revues.^{120,121} Elle a ensuite été modifiée dans le contexte de la théorie de l'état de transition (TST pour *Transition State Theory*) afin de présenter un meilleur ajustement des courbes expérimentales et théoriques en proposant une nouvelle expression telle que :

$$k^{i,j}(E_{\text{int}}) = \frac{\sigma}{h} \frac{N^\ddagger(E_{\text{int}} - E_0)}{\rho(E_{\text{int}})}$$

où h est la constante de Planck, σ est la dégénérescence de la réaction,

$N^\ddagger(E_{\text{int}} - E_0)$ est la somme des états vibrationnels à l'état de transition (TS) calculée entre 0 et $E_{\text{int}} - E_0$, et $\rho(E_{\text{int}})$ est la densité des états de vibration calculée à un état d'énergie égale à une valeur de E_{int} de l'ion se dissociant.^{122,123} Dans de nombreuses descriptions théoriques référencées dans la littérature, on trouvera que cette expression de la constante de vitesse de réactions unimoléculaires est référencée soit sous la dénomination QET (pour *Quasi Equilibrium Theory*), soit selon l'appellation RRKM (pour *Rice-Rampsberger-Kassel-Marcus*).¹²⁴ L'évaluation de la somme et de la densité d'états est souvent réalisée selon un comptage direct utilisant un algorithme proposée par Beyer et Swinehart qui ont appliqué le modèle de l'oscillateur harmonique et approximé les rotations internes des liaisons chimiques à des vibrations de faibles fréquences.¹²⁵ Toutes les valeurs de fréquences de vibration sont actuellement obtenues par des calculs de chimie quantique et regroupées au sein d'un fichier de fréquence de l'ion à son état fondamental. Evaluer les fréquences de vibration du complexe activé à l'état de transition est une étape moins triviale que la précédente. Il faut en effet réussir à anticiper une structure chimique hypothétique d'un complexe activé qui soit cohérente avec le processus réactionnel envisagé, ou disposer de moyens de calculs assez considérables pour pouvoir

modéliser convenablement cette structure. Pour évaluer le fichier de fréquences d'un complexe activé à l'état de transition, on procède généralement comme suit : une valeur de fréquence de l'ion à l'état initial est choisie pour être retirée du fichier car elle est considérée comme la coordonnée de la réaction (CR pour *Coordinate Reaction*), puis cinq autres valeurs de fréquences sont réajustées afin d'obtenir la valeur d'un paramètre dit « facteur pré-exponentiel d'Arrhenius » et noté A_{pe} . Les valeurs de celui-ci sont caractéristiques d'un mécanisme réactionnel donné, car elles sont reliées aux valeurs d'entropie d'activation de réaction $\Delta_r S_m^\ddagger$.^{121,120,126} Ainsi, des valeurs de A_{pe} comprises approximativement entre 10^{14} et 10^{16} s^{-1} caractériseront des réactions de dissociation par rupture d'une seule liaison (rupture simple) dans lesquelles peu de modes de vibration disparaissent entre l'ion dans son état fondamental et le complexe activé à l'état de transition qui est dit « lâche ». A l'inverse, une valeur de A_{pe} proche de 10^{10} s^{-1} sera d'avantage cohérente avec un mécanisme de fragmentation où la rupture de plusieurs liaisons sera accompagnée par la formation d'autres. Dans ce contexte, la structure chimique de l'ion se fragmentant sera plus organisée à l'état de transition que dans son état fondamental. On parlera alors de ruptures avec réarrangements et d'états de transitions dits « tendus ». L'ensemble de ces notions ainsi que leur relation avec le concept d'énergie potentiel E_p et l'apparition des ions fragments dans le cas de la dissociation de l'ion moléculaire du butylbenzène, est illustré au sein de la Figure 1-32).

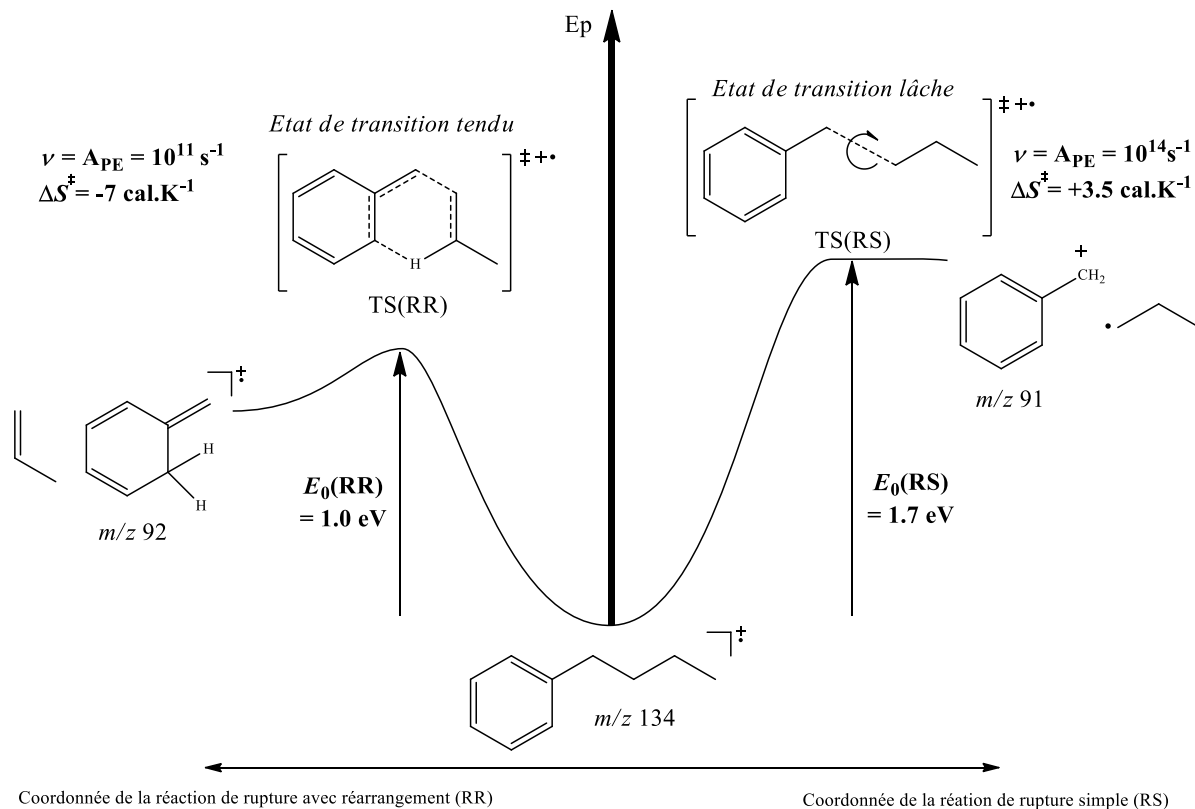


Figure 1-32 : Illustration des concepts thermodynamiques appliqués au comportement de l'ion moléculaire du butylbenzène en spectrométrie de masse

VII. Spectrométrie de masse préparative et méthode dite de « Soft-Landing »

La spectrométrie de masse est communément utilisée en chimie analytique et sa définition comme technique d'analyse de la matière en fonction de la masse de ses constituants, dérive de ses applications dans l'identification et la quantification d'entités chimiques pures ou présentes dans des mélanges.^a Il est cependant possible de détourner cette vocation première en réorientant le mode de fonctionnement d'un spectromètre de masse vers celui de la modification de surface par dépôts d'ions gazeux. Dans ce contexte, la première modification instrumentale à envisager est d'introduire dans le vide de l'analyseur, une cible qui sera positionnée sur le trajet du faisceau ionique ou à proximité d'un nuage d'ions, l'objectif étant de favoriser l'interaction de ces espèces ioniques gazeuses sélectionnées selon leur masse et leur état de charge, avec la surface à modifier. Le concept de soft-landing qui peut se définir comme la modification de surface par atterrissage en douceur d'ions polyatomiques gazeux sélectionnés suivant leur rapport m/z selon un régime d'énergie cinétique déterminé (1 à 100 eV), a été introduit en 1977 par l'équipe de R.G. Cooks.¹²⁷ Dès son émergence, cette méthode douce de dépôt sur surface a été considérée comme complémentaire de la croissance épitaxiale ou du dépôt par évaporation, parce qu'elle utilise des espèces chargées plutôt que des molécules neutres pour la modification des surfaces cibles. Depuis la démonstration de sa faisabilité en spectrométrie de masse préparative, la méthode « soft-landing » a fait l'objet d'études et de développements qui ont été décrits sous forme de revues dans la littérature.^{128,129,130,131,132} Les applications des surfaces modifiées par soft-landing mentionnées concernent l'élaboration de micro-puces à protéines biologiquement actives¹³³ ou de matériaux pour la catalyse et le stockage d'énergie.^{134,135} L'étude bibliographique non exhaustive qui peut être présentée ici se focalise essentiellement sur trois points :

- Les régimes d'énergie cinétique et d'énergie interne les plus adaptés au dépôt d'ions gazeux intacts,
- L'instrumentation mise en œuvre pour la production, la sélection et le dépôt d'ions dans le vide,
- Les surfaces de dépôt et les ions sélectionnés pour le soft-landing.

1. Régimes d'énergie des ions dédiés au soft-landing

Lors de l'interaction d'ions avec une surface, la quantité d'énergie transférée à la fois au niveau de l'ion incident et de la surface, constitue un des paramètres qui va participer à la définition du soft-

^a La définition proposée par l'IUPAC est : “*Mass spectrometry is the study of matter through the formation of gas-phase ions that are detected and characterized by their mass and charge.*” (*Pure Appl. Chem.* 2013, **85**, 1515-1609).

landing (voir Figure 1-33). L'énergie cinétique de translation de l'ion doit en effet se situer dans une gamme de valeurs supérieures à 1 eV pour éviter une simple collision élastique ou la physisorption de l'ion et doit être inférieure à 100 eV pour ne pas conduire aux réactions d'ablation d'une partie du support, processus mis en œuvre en analyse de surface à haute énergie.^{136,137}

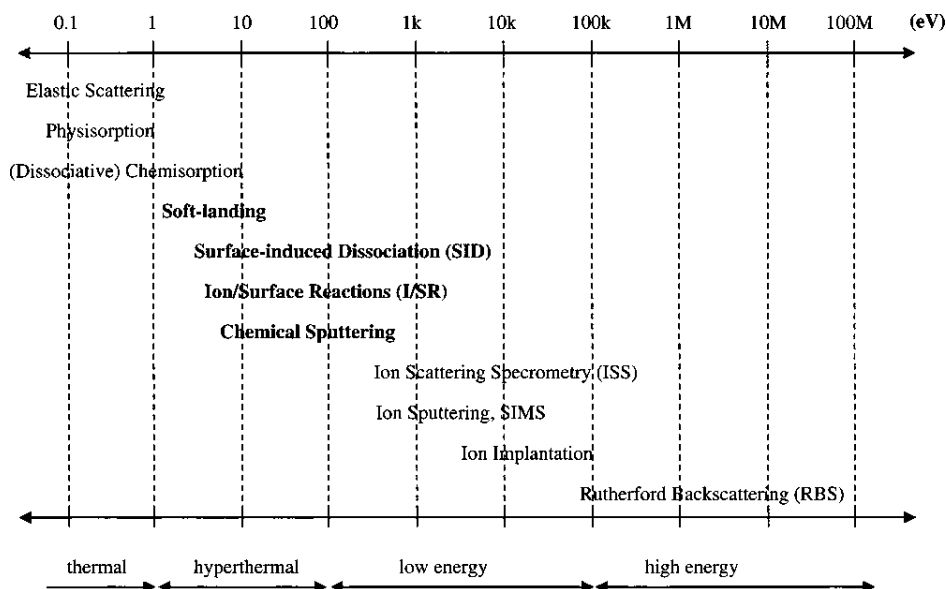


Figure 1-33 : Processus fondamentaux d'interactions ion/surface en fonction du régime énergétique.¹³⁶

Le processus de soft-landing prend place dans la partie la moins énergétique du régime dit hyperthermique (entre 1 et ~30 eV), mais il peut être en compétition avec l'intervention de réactions chimiques entre les ions et la surface (*Ion/Surface Reaction*) ou de processus de dissociations induites par la collision sur la surface (SID pour *Surface Induced Dissociation*). Dans ce dernier cas, on pourra observer des réactions de fragmentation de l'ion redirigé après interaction avec la surface-cible, à cause du transfert d'énergie cinétique du projectile en énergie interne de l'ion lors de l'impact. Cette dissociation induite par collision sur la surface se produit selon une réactivité unimoléculaire qui peut être comparée en première approximation avec ce qui se produit en CID (*vide supra*). Le processus de soft-landing peut aussi entrer en compétition avec une pulvérisation chimique des premières couches moléculaires de la surface lorsque l'énergie cinétique de l'ion collisionnant la surface-cible est trop élevée. Tous ces processus sont illustrés dans la Figure 1-34.

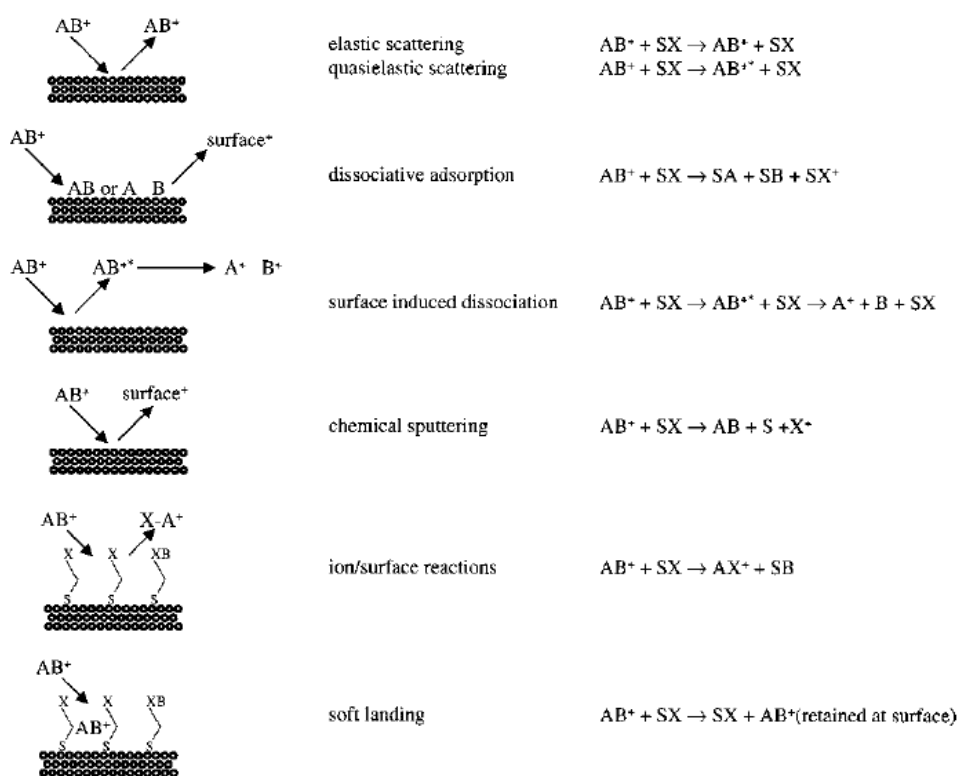


Figure 1-34 : Processus élémentaires pouvant se produire lors d'une interaction ion/surface.¹³⁶

Le temps d'interaction avec la cible, lors de la collision ion/surface, peut être évalué à $2,3 \times 10^{-15}$ s pour un ion de rapport m/z 100 possédant une énergie cinétique de translation de 10 eV et interagissant sur une distance de 2 nm. Ceci correspond à une constante de vitesse de dissociation de 3×10^{14} s⁻¹ pour un ion ayant accumulé suffisamment d'énergie interne pour atteindre l'énergie critique de la réaction de dissociation. Cette valeur est largement supérieure à tous les processus de fragmentation que l'on peut envisager en spectrométrie de masse organique. Cela signifie que dans les processus d'interaction à considérer dans la gamme de régime hyperthermique qui intéresse le soft-landing, les réactions de fragmentation de l'ion ne se produiront qu'après que celui-ci ait quitté la cible. Par contre, le transfert d'électron entre la cible et un cation qui dépend de l'état de cette surface, est envisageable parce que les durées de vie des états électroniques excités de métaux et de matériaux semiconducteurs sont typiquement de l'ordre grandeur de la femto seconde, ce qui correspond au temps d'interaction entre l'ion et la cible calculé *supra*.^{138,139} Les états vibrationnels de l'ion et de la surface ne sont pas non plus couplés si on prend en compte ce temps d'interaction, car leur temps de vie est respectivement de 10^{-12} , 10^{-9} et 10^{-3} s pour les cibles de type métallique, semiconducteur et les surfaces isolantes. En théorie, dans le régime hyperthermique incluant le soft-landing potentiellement en compétition avec le SID, les réactions de dissociation ne se produiraient pas à la surface. Cependant, des études ont montré que dans un certain nombre de cas, il est possible d'envisager la fragmentation de l'ion avant qu'il ne quitte la surface.^{140,141} Pour éviter d'atteindre les valeurs

d'énergie critique de réactions de dissociation de l'ion lors de l'interaction, la quantité d'énergie interne initiale des ions entrant en collision avec la surface, doit être limitée puisqu'au cours de l'évènement collisionnel, une partie de l'énergie cinétique de translation est convertie en énergie interne de l'ion. Or, la distribution initiale d'énergie interne de l'ion est en grande partie liée au mode d'ionisation choisi pour la création d'ions gazeux en spectrométrie de masse.

2. Instrumentation mise en œuvre en soft-landing

Ainsi que l'illustre la Figure 1-35, l'instrumentation requise pour réaliser des expériences de soft-landing d'ions sélectionnés par rapport m/z , doit comporter : 1) une méthode d'ionisation adaptée à la molécule faisant l'objet du dépôt, 2) une optique de transfert des ions gazeux produits qui les guidera vers le vide de l'analyseur, 3) un système de sélection en m/z de l'ion d'intérêt choisi parmi l'ensemble des espèces produites dans la source et 4) un dispositif d'introduction ou de positionnement de la surface dans le vide du spectromètre de masse utilisé pour le soft-landing.

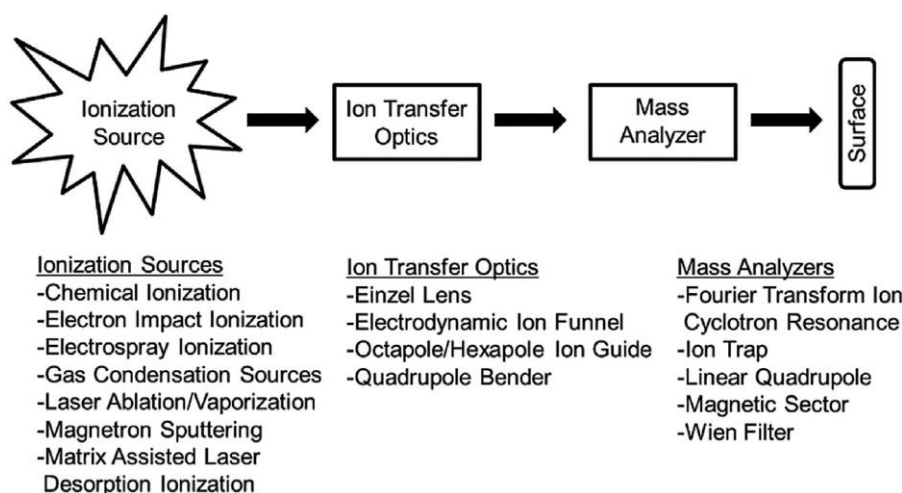


Figure 1-35 : Principales composantes d'un spectromètre de masse nécessaires à la réalisation d'expériences de soft-landing

Les méthodes d'ionisation les plus utilisées en soft-landing sont l'impact électronique (EI pour Electronique Impact) et l'electrospray parce qu'elles produisent des ions en continu. L'EI a été la première technique de production d'ions mise en œuvre en soft-landing.^{127,142,143} L'ESI est maintenant plus largement utilisée car elle permet d'avoir accès à des molécules de masse moléculaire plus élevée et thermolabiles, comme des biomolécules ou des complexes non-covalents. De plus, les caractéristiques de fonctionnement d'une source ESI décrites *supra* dans ce chapitre, permettent d'envisager de sélectionner des ions à déposer avec une distribution d'énergie interne relativement bien définie et plus faible qu'en EI.

Les analyseurs (associés avec leurs systèmes de guide d'ions) les plus adaptés pour le soft-landing sont ceux qui permettent d'avoir accès à des valeurs d'énergie cinétique des ions incidents ne

dépassant pas quelques dizaines d'eV. Ainsi, lorsque les analyseurs de type magnéto-électrostatique sont utilisés, ils doivent être associés à un système de décélération positionné avant la cible à irradier.¹⁴⁴ Il a été décrit précédemment que les filtres ioniques quadripolaires possèdent des propriétés de guide, de filtration et de focalisation d'ions. Lorsqu'ils sont associés à des cellules à haute pression, ils ont aussi des propriétés de dissipation d'énergie cinétique. Ce sont des systèmes particulièrement adaptés à la modification de surfaces par soft-landing, d'autant plus que leur mode de fonctionnement est adapté à un régime d'énergie cinétique d'ions de quelques dizaines d'eV. Comme le montrent les exemples tirés de la littérature, et reportés dans la Figure 1-36, la Figure 1-37, la Figure 1-38 et la Figure 1-39, les analyseurs à filtre ionique quadripolaire sont souvent utilisés en soft-landing, en association avec d'autres analyseurs ou système d'analyse de surface, afin d'associer la méthode de dépôt à un mode de détection des ions sélectionnés ou des espèces déposées.

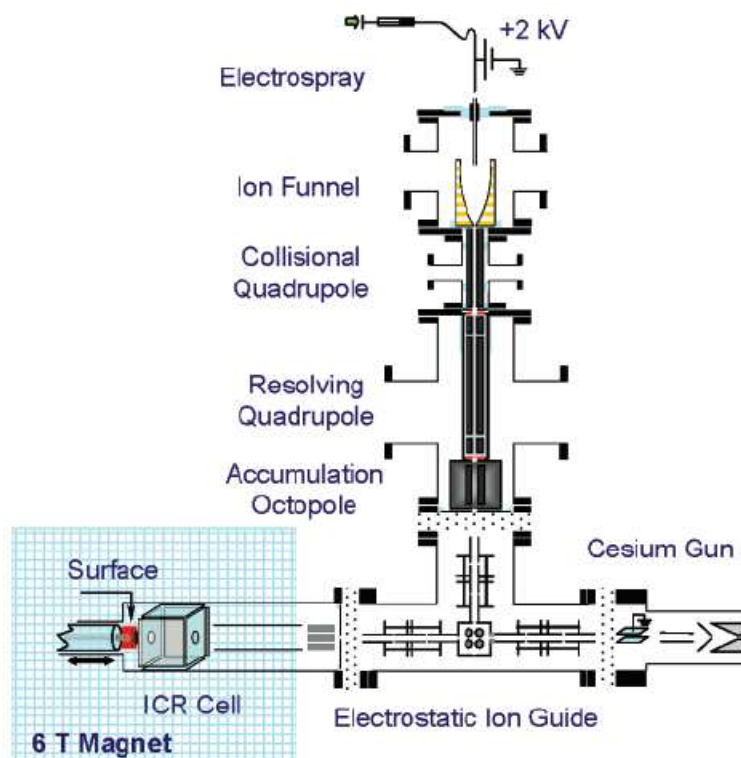


Figure 1-36 : Dispositif de soft-landing associant la sélection d'ions par un filtre ionique quadripolaire (*Resolving Quadrupole*) à un système de guide et de déflexion d'ions vers la surface positionnée dans une cellule ICR, la cible pouvant être ensuite soumise au bombardement d'un canon à césium permettant de désorber et de détecter en fin d'expérience les ions déposés sur la surface par analyse FT-ICR.¹⁴⁵

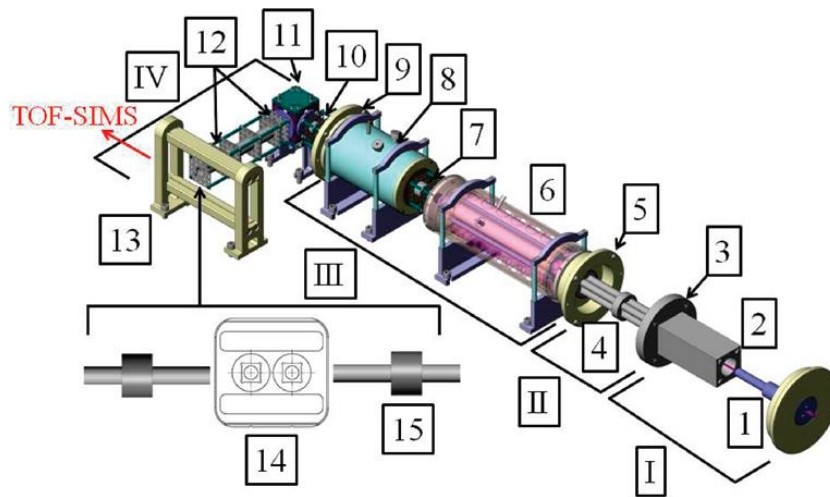


Figure 1-37 : Dispositif de soft-landing associant la sélection d'ions par un filtre ionique quadripolaire (6) à un système de déflexion (11) et de refocalisation des ions (12) vers une cible (13 et 14) ; celle-ci pouvant être ensuite soumise à une analyse en TOF-SIMS.¹⁴⁶

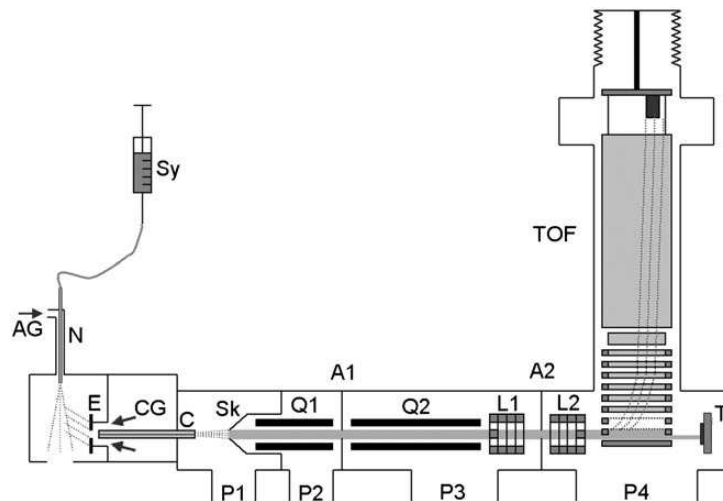


Figure 1-38 : Dispositif de soft-landing associant la sélection d'ions par un filtre ionique quadripolaire (Q2) à un système de focalisation (L1 et L2) vers une cible (T) et à analyseur ToF permettant d'identifier les ions à déposer (TOF).¹⁴⁷

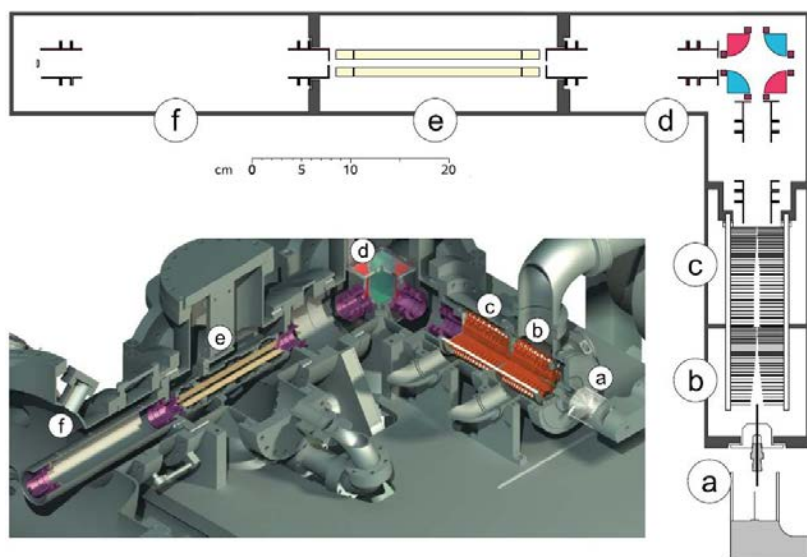


Figure 1-39 : Dispositif de soft-landing associant la sélection d'ions par un filtre ionique quadripolaire (e) à un système de guide d'ions de type « *ion funnel* » (b et c), et de déflexion (d) vers un compartiment sous vide (f) permettant de rediriger la cible pour une analyse en microscopie.¹⁴⁸

Les analyseurs à piégeage d'ions sont également adaptés au soft-landing. Les propriétés de confinement des trappes ioniques linéaires qu'elles soient de type LIT (*Linear Ion Trap*, voir Figure 1-40)¹³³ ou RIT (*Rectilinear Ion trap*, voir Figure 1-41)¹⁴⁹, ont en effet permis d'obtenir une efficacité accrue dans la collecte d'ions par rapport aux filtres ioniques quadripolaires. On précisera que des systèmes de sélection d'ion peuvent être montés en amont du dispositif de piégeage, même si ce dernier peut réaliser lui-même cette sélection pour une interaction en régime hyperthermique.

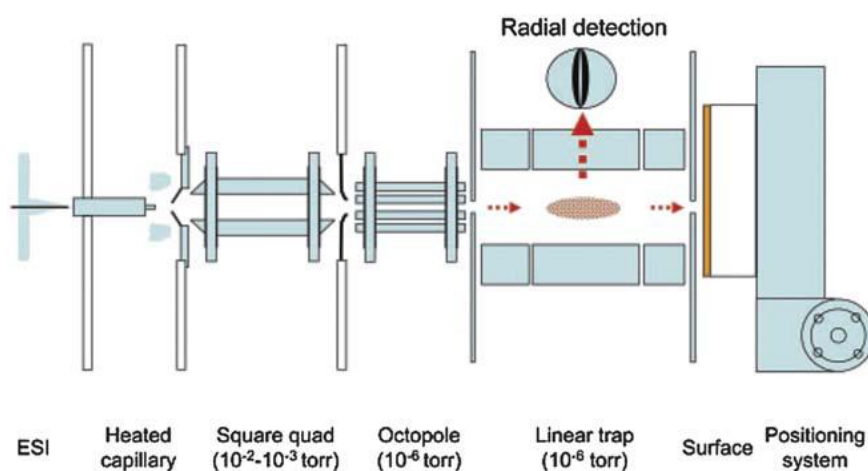


Figure 1-40 : Trappe ionique linéaire adaptée au soft-landing.¹³³

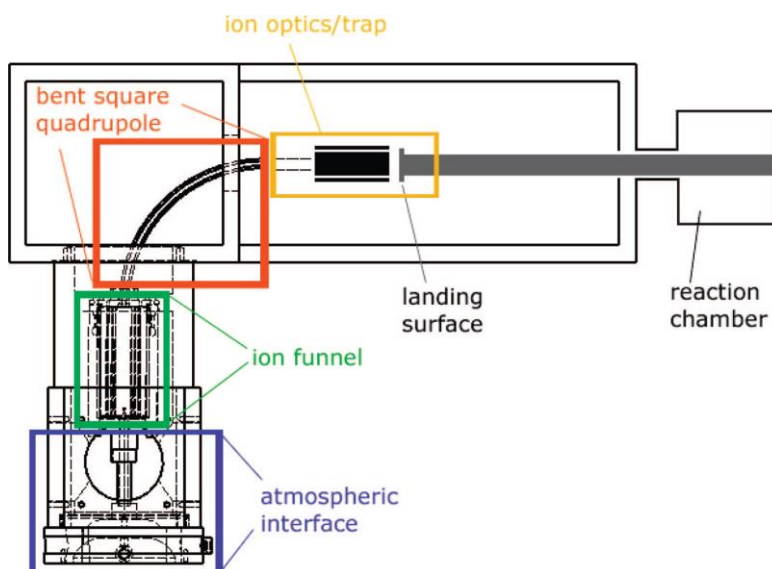


Figure 1-41 : Trappe ionique rectilinéaire adaptée au soft-landing et associant un quadripôle de géométrie courbe pouvant participer à la sélection additionnelle d'ions.¹⁴⁹

3. Surfaces de dépôt et ions sélectionnés pour le soft-landing

Les propriétés chimiques et physiques des cibles ont une influence sur les processus aux interfaces impliqués dans le soft-landing. En règle générale, on considère que la neutralisation des ions est le phénomène dominant qui se produit lorsque des surfaces métalliques conductrices sont utilisées. Pour conserver l'état de charge des ions déposés, la cible est alors recouverte d'une couche moléculaire isolante. Cependant, il est également possible qu'une trop grande densité de charges en surface soit aussi un facteur défavorable à l'accumulation d'autres ions incidents de même polarité. Dans ce cas, l'utilisation de surfaces semiconductrices est privilégiée. Des cibles d'oxyde métalliques (oxydes de titane, acier traité par plasma...) font par exemple partie des substrats mis en œuvre pour le soft-landing de molécules de colorants cationisés, de peptides et de protéines protonés.^{150,151,152,153} Des cibles constituées de monocouches auto assemblées de molécules d'alcane thiols adsorbées sur des surfaces d'or, sont également très utilisées. Ces SAM (pour *Self-Assembled Monolayer*) sont définies comme un film à deux dimensions, constitué d'une seule couche de molécules assemblées de manière covalente à l'interface et pouvant s'organiser spontanément suivant des structures cristallines ou semicristallines par l'intermédiaire d'interactions de type van der Waals ou de liaisons hydrogène. (voir Figure 1-42).¹⁵⁴

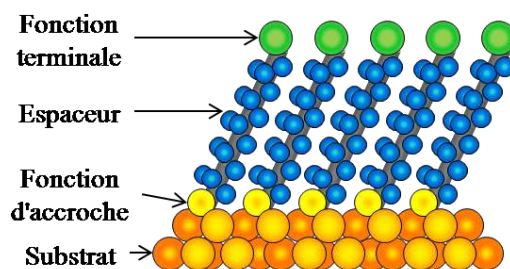


Figure 1-42 : Structure d'une SAM monocristalline idéale d'alcane-thiols sur un substrat métallique de type Au(111).¹⁵⁵

Les molécules constitutives des SAMs doivent être conçues de façon à posséder :

- Une fonction chimique d'accroche qui présente une forte affinité avec le substrat permettant à la molécule de s'adsorber compétitivement à d'autres espèces organiques présentes en surface. Dans le cas du soft-landing, cette fonction est un groupement thiol.
- Un espaceur qui est la partie de la SAM séparant la fonction d'accroche de la fonction terminale. Il s'agit très souvent d'une chaîne alkyle en C8, C10 ou C12. Il joue un rôle dans l'organisation et la stabilité de la SAM à travers les interactions qu'il développe avec les espaceurs voisins.
- Une fonction terminale positionnée à la surface de la SAM et qui participe à la détermination des propriétés de la surface, à l'organisation et au taux de recouvrement du SAM en fonction de l'encombrement stérique du groupement situé à l'extrémité de cette molécule.

Les SAMs sont souvent utilisées en spectrométrie de masse parce qu'elles sont stables, faciles à préparer par immersion du substrat dans une solution des molécules à adsorber sur la surface et qu'elles ont des propriétés de polarisabilité, de réactivité ou de transfert de charge qui dépendent de leur constitution chimique.¹⁵⁶ Elles ont ainsi été très largement considérées comme un support de choix en soft-landing.^{137,157,158} Les SAMs (s pour surface) fluorocarbonées facilitent la rétention de charge des cations déposés.¹⁵⁹ Un précurseur de SAM comme la molécule de perfluoroalcanethiol $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, possède une énergie d'ionisation assez élevée (14 eV), ce qui limite le transfert d'électrons.^{160,161,162} A l'opposé, les alcane thiols formés à partir des composés de type $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{SH}$ (où $n = 8$ ou 10) sont caractérisés par une énergie de transfert d'électrons beaucoup plus faible, augmentant le taux de neutralisation des ions déposés.^{144,163,164} La présence d'un groupement chargé de type carboxylate ($-\text{COO}^-$) au niveau de la fonction terminale d'une SAMs, favorise les dépôts de cations organométalliques multichargés, de peptides ou de protéines multiples protonés par interaction électrostatique, mais elle conduit à leur neutralisation tout au moins partielle.¹⁶² Les polyoxométallates ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) sont eux plus efficacement déposés par soft-landing sur une SAMs dont la fonction terminale est constituée d'un groupement amino-protoné ($-\text{NH}_3^+$), que sur des FSAMs ou des HSAMs (voir Figure 1-43).¹³⁵

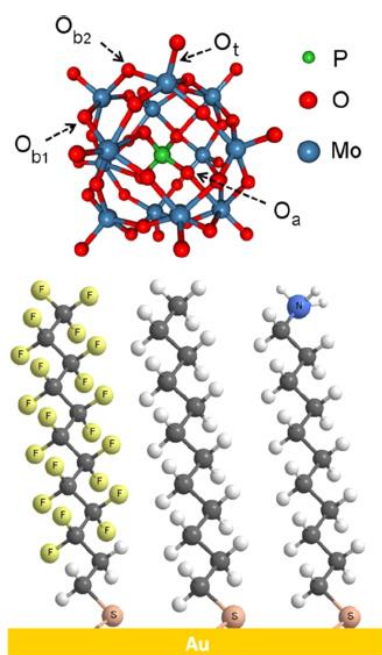


Figure 1-43 : Structure modélisée d'un polyoxométallate ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$) avec ses 4 types d'oxygènes et descriptions de structures de FSAM (gauche), HSAM (milieu) et $^+\text{NH}_3\text{SAM}$ (droite) adsorbée sur substrat d'or.

VIII. Conclusion

Ce chapitre qui décrit certains aspects théoriques de la spectrométrie de masse ainsi que ses développements dans l'analyse chimique ou dans la modification de surfaces par soft-landing, permet de considérer cette instrumentation scientifique comme un outil de choix pour mener à bien les présents travaux de thèse. Ceux-ci sont en effet focalisés sur l'élaboration d'un capteur constitué d'une couche sensible dont les caractéristiques diélectriques devront être testées en fonction des interactions avec des espèces chimiques gazeuses à détecter. La méthode d'ionisation par electrospray grâce à son mode de fonctionnement, conduit, lorsqu'elle est associée à des analyseurs à haute résolution, à une identification non ambiguë des précurseurs moléculaires des matériaux à déposer. La modification instrumentale des spectromètres de masse qui conduit à adapter les analyseurs à l'introduction d'une cible sous le faisceau d'ions gazeux, constitue elle, une méthode de dépôt unique d'entités moléculaires relativement complexes sélectionnées selon leur rapport m/z et avec une très haute pureté. Notons que la fonctionnalisation de surface par nébulisation gazeuse peut être réalisée directement en sortie du capillaire electrospray. Cette technique est plus simple que la méthode soft-landing, avec probablement une quantité d'ions déposés plus importante, mais elle n'atteindra jamais le degré de pureté de cette dernière. Enfin, ce chapitre montre aussi *a contrario*, que pour envisager un rendement de dépôt par soft-landing pouvant concurrencer le dépôt electrospray, il est nécessaire de maîtriser la stabilité et la réactivité intrinsèque des ions lorsqu'ils évoluent dans l'analyseur du spectromètre de masse. Contrôler leur énergie interne et leur trajectoire dans le dispositif sous vide soumis à des tensions d'accélération, est donc une des étapes préliminaire à la mise en place du soft-landing. Celui-ci devra être réalisé lorsque les espèces moléculaires à déposer auront été sélectionnées eu égard à leur réactivité vis-à-vis des petites molécules organiques qui auront montré leur pertinence à être la cible de la détection.

REFERENCES

- (1) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules. *Science (Washington, DC, United States)* **1989**, *246*, 64-71.
- (2) Fenn, J. B. Ion formation from charged droplets: roles of geometry, energy, and time. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1993**, *4*, 524-535.
- (3) Gaskell, S. J. Electrospray: principles and practice. *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *32*, 677-688.
- (4) Juhasz, P.; Ikonou, M. G.; Blades, A. T.; Kebarle, P. Electrospray, mechanism and performance. *NATO ASI Series, Series B: Physics* **1991**, *269*, 171-184.
- (5) Kebarle, P.; Tang, L. From ions in solution to ions in the gas phase - the mechanism of electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **1993**, *65*, 972A-986A.
- (6) Kebarle, P. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *35*, 804-817.
- (7) Kebarle, P.; Verkerk, U. H. Electrospray: from ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, *28*, 898-917.
- (8) Cole, R. B. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *35*, 763-772.
- (9) Taylor, G. I.; McEwan, A. D. The stability of a horizontal fluid interface in a vertical electric field. *Journal of Fluid Mechanics* **1965**, *22*, 1-15.
- (10) Ikonou, M. G.; Blades, A. T.; Kebarle, P. Electrospray-ion spray: a comparison of mechanisms and performance. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 1989-1998.
- (11) Blades, A. T.; Ikonou, M. G.; Kebarle, P. Mechanism of electrospray mass spectrometry. Electrospray as an electrolysis cell. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 2109-2114.
- (12) Van Berkel, G. J.; Zhou, F. Characterization of an Electrospray Ion Source as a Controlled-Current Electrolytic Cell. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 2916-2923.
- (13) Van Berkel, G. J.; Zhou, F. Electrospray as a Controlled-Current Electrolytic Cell: Electrochemical Ionization of Neutral Analytes for Detection by Electrospray Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 3958-3964.
- (14) De la Mora, J. F.; Van Berkel, G. J.; Enke, C. G.; Cole, R. B.; Martinez-Sanchez, M.; Fenn, J. B. Electrochemical processes in electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *35*, 939-952.
- (15) Rohner, T. C.; Lion, N.; Girault, H. H. Electrochemical and theoretical aspects of electrospray ionisation. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 3056-3068.
- (16) Van Berkel, G. J.; Kertesz, V. Using the Electrochemistry of the Electrospray Ion Source. *Analytical Chemistry (Washington, DC, United States)* **2007**, *79*, 5510-5520.
- (17) Van Berkel, G. J. Insights into analyte electrolysis in an electrospray emitter from chronopotentiometry experiments and mass transport calculations. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2000**, *11*, 951-960.
- (18) Van Berkel, G. J.; Giles, G. E.; Bullock, J. S.; Gray, L. J. Computational Simulation of Redox Reactions within a Metal Electrospray Emitter. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 5288-5296.
- (19) Kertesz, V.; Van Berkel, G. J. Minimizing analyte electrolysis in an electrospray emitter. *Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *36*, 204-210.
- (20) Charbonnier, F.; Rolando, C.; Saru, F.; Hapiot, P.; Pinson, J. Short time-scale observation of an electrospray current. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1993**, *7*, 707-710.
- (21) McCarley, T. D.; Lufaso, M. W.; Curtin, L. S.; McCarley, R. L. Multiply Charged Redox-Active Oligomers in the Gas Phase: Electrolytic Electrospray Ionization Mass Spectrometry of Metallocenes. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 10078-10086.

- (22) Rondeau, D.; Rogalewicz, F.; Ohanessian, G.; Levillain, E.; Odobel, F.; Richomme, P. Electrolytic electrospray ionization mass spectrometry of quaterthiophene-bridged bisporphyrins: beyond the identification tool. *Journal of Mass Spectrometry* **2005**, *40*, 628-635.
- (23) Tang, L.; Kebarle, P. Effect of the conductivity of the electrosprayed solution on the electrospray current. Factors determining analyte sensitivity in electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 2709-2715.
- (24) Van Berkel, G. J.; McLuckey, S. A.; Glish, G. L. Electrochemical origin of radical cations observed in electrospray ionization mass spectra. *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 1586-1593.
- (25) Xu, X.; Nolan, S. P.; Cole, R. B. Electrochemical oxidation and nucleophilic addition reactions of metallocenes in electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 119-125.
- (26) Liu, T.-Y.; Shiu, L.-L.; Luh, T.-Y.; Her, G.-R. Direct analysis of C60 and related compounds with electrospray mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1995**, *9*, 93-96.
- (27) Dupont, A.; Gisselbrecht, J.-P.; Leize, E.; Wagner, L.; Van Dorsselaer, A. Electrospray mass spectrometry of electrochemically ionized molecules: application to the study of fullerenes. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 6083-6086.
- (28) Vandell, V. E.; Limbach, P. A. Electrospray ionization mass spectrometry of metalloporphyrins. *Journal of Mass Spectrometry* **1998**, *33*, 212-220.
- (29) Barrow, M. P.; Feng, X.; Wallace, J. I.; Boltalina, O. V.; Taylor, R.; Derrick, P. J.; Drewello, T. Characterization of fullerenes and fullerene derivatives by nanospray. *Chemical Physics Letters* **2000**, *330*, 267-274.
- (30) Felder, D.; Nierengarten, H.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; Leize, E.; Nicoud, J.-F.; Gross, M.; Van Dorsselaer, A.; Nierengarten, J.-F. Fullerodendrons: synthesis, electrochemistry and reduction in the electrospray source for mass spectrometry analysis. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24*, 687-695.
- (31) Rondeau, D.; Kreher, D.; Cariou, M.; Hudhomme, P.; Gorgues, A.; Richomme, P. Electrolytic electrospray ionization mass spectrometry of C60-TTF-C60 derivatives: high-resolution mass measurement and molecular ion gas-phase reactivity. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2001**, *15*, 1708-1712.
- (32) Rondeau, D.; Martineau, C.; Blanchard, P.; Roncali, J. Probing electrochemical properties of π -conjugated thienylenevinylenes/fullerene C60 adducts by ESI/MS: evidence for dimerized cation-radicals. *Journal of Mass Spectrometry* **2002**, *37*, 1081-1085.
- (33) Van Berkel, G. J.; Zhou, F.; Aronson, J. T. Changes in bulk solution pH caused by the inherent controlled-current electrolytic process of an electrospray ion source. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1997**, *162*, 55-67.
- (34) Van Berkel, G. J.; Kertesz, V. Redox buffering in an electrospray ion source using a copper capillary emitter. *Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *36*, 1125-1132.
- (35) Konermann, L.; Silva, E. A.; Sogbein, O. F. Electrochemically Induced pH Changes Resulting in Protein Unfolding in the Ion Source of an Electrospray Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 4836-4844.
- (36) Loo, J. A.; Loo, R. R. O.; Light, K. J.; Edmonds, C. G.; Smith, R. D. Multiply charged negative ions by electrospray ionization of polypeptides and proteins. *Analytical Chemistry* **1992**, *64*, 81-88.
- (37) Cole, R. B.; Zhu, J. Chloride anion attachment in negative ion electrospray ionization mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, *13*, 607-611.
- (38) Wu, Z.; Gao, W.; Phelps, M. A.; Wu, D.; Miller, D. D.; Dalton, J. T. Favorable effects of weak acids on negative-ion electrospray ionization mass spectrometry. *Analytical chemistry* **2004**, *76*, 839-847.
- (39) Zhu, J.; Cole, R. B. Formation and decompositions of chloride adduct ions, $[M + Cl]^-$, in negative ion electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2000**, *11*, 932-941.

- (40) Cai, Y.; Cole, R. B. Stabilization of anionic adducts in negative ion electrospray mass spectrometry. *Analytical Chemistry* **2002**, *74*, 985-991.
- (41) Pozniak, B. P.; Cole, R. B. Negative ion mode evolution of potential buildup and mapping of potential gradients within the electrospray emitter. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, *15*, 1737-1747.
- (42) Cech, N. B.; Enke, C. G. Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals. *Mass Spectrometry Reviews* **2001**, *20*, 362-387.
- (43) Kebarle, P.; Peschke, M. On the mechanisms by which the charged droplets produced by electrospray lead to gas phase ions. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *406*, 11-35.
- (44) Gamero-Castano, M.; Fernandez de la Mora, J. Direct measurement of ion evaporation kinetics from electrified liquid surfaces. *Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 815-832.
- (45) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. Molecular Beams of Macroions. *The Journal of Chemical Physics* **1968**, *49*, 2240-2249.
- (46) Fernandez de la Mora, J. Electrospray ionization of large multiply charged species proceeds via Dole's charged residue mechanism. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *406*, 93-104.
- (47) Iribarne, J. V.; Thomson, B. A. On the evaporation of small ions from charged droplets. *The Journal of Chemical Physics* **1976**, *64*, 2287-2294.
- (48) Thomson, B. A.; Iribarne, J. V. Field induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric pressure. *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *71*, 4451-4463.
- (49) Labowsky, M.; Fenn, J. B.; Fernandez de la Mora, J. A continuum model for ion evaporation from a drop: effect of curvature and charge on ion solvation energy. *Analytica Chimica Acta* **2000**, *406*, 105-118.
- (50) Bruins, A. P. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. *Mass Spectrometry Reviews* **1991**, *10*, 53-77.
- (51) Fenn, J. B. Mass spectrometric implications of high-pressure ion sources. *International Journal of Mass Spectrometry* **2000**, *200*, 459-478.
- (52) Hayes, J. M.; Small, G. J. Supersonic Jets, Rotational Cooling, and Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry* **1983**, *55*, 565A-574A.
- (53) Schneider, B. B.; Chen, D. D. Y. Collision-Induced Dissociation of Ions within the Orifice-Skimmer Region of an Electrospray Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* **2000**, *72*, 791-799.
- (54) Harrison, A. G. Energy-resolved mass spectrometry: a comparison of quadrupole cell and cone-voltage collision-induced dissociation. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, *13*, 1663-1670.
- (55) Covey, T. R.; Thomson, B. A.; Schneider, B. B. Atmospheric pressure ion sources. *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, *28*, 870-897.
- (56) Collette, C.; De Pauw, E. Calibration of the internal energy distribution of ions produced by electrospray. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 165-170.
- (57) Collette, C.; Drahos, L.; De Pauw, E.; Vekey, K. Comparison of the internal energy distributions of ions produced by different electrospray sources. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1673-1678.
- (58) Drahos, L.; Heeren, R. M. A.; Collette, C.; De Pauw, E.; Vekey, K. Thermal energy distribution observed in electrospray ionization. *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 1373-1379.
- (59) Gabelica, V.; De Pauw, E. Internal energy and fragmentation of ions produced in electrospray molecules. *Mass Spectrom. Rev.* **2005**, *24*, 566-587.
- (60) Naban-Maillet, J.; Lesage, D.; Bossée, A.; Gimbert, Y.; Sztáray, J.; Vékey, K.; Tabet, J.-C. Internal energy distribution in electrospray ionization. *Journal of Mass Spectrometry.* **2004**, *40*, 1-8.
- (61) Pak, A.; Lesage, D.; Gimbert, Y.; Vékey, K.; Tabet, J.-C. Internal energy distribution of peptides in electrospray ionization: ESI and collision-induced dissociation spectra calculation. *Journal of Mass Spectrometry.* **2008**, *43*, 447-455.

- (62) Rondeau, D.; Galland, N.; Zins, E.-L.; Pepe, C.; Drahos, L.; Vekey, K. Non-thermal internal energy distribution of ions observed in an electrospray source interfaced with a sector mass spectrometer. *Journal of Mass Spectrometry* **2011**, *46*, 100-111.
- (63) Rondeau, D.; Drahos, L.; Vekey, K. Internal energy distribution in electrospray ionization: Towards the evaluation of a thermal-like distribution from the multiple-collision model. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2014**, *28*, 1273-1284.
- (64) Dawson, P. H.; Whetten, N. R. Mass spectroscopy using radio-frequency quadrupole fields. *Advan. Electron. Electron Phys.* **1969**, *27*, 59-185.
- (65) Dawson, P. H.; Whetten, N. R. Quadrupoles, monopoles, and ion traps. *R/D, Res. Develop. (Chicago)* **1968**, *19*, 46-50.
- (66) Leary, J. J.; Schmidt, R. L. Quadrupole mass spectrometers: an intuitive look at the math. *Journal of Chemical Education* **1996**, *73*, 1142-1145.
- (67) Steel, C.; Henchman, M. Understanding the quadrupole mass filter through computer simulation. *Journal of Chemical Education*. **1998**, *75*, 1049-1054.
- (68) Dawson, P. H.; Editor: *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*; Elsevier, **1976**.
- (69) Dawson, P. H. Detailed study of the quadrupole mass filter. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1974**, *14*, 317-337.
- (70) March, R. E.; Todd, J. F. J.; Editors: *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry; Volume II: Ion Trap Instrumentation*; CRC, **1995**.
- (71) March, R. E.; Todd, J. F. J.; Editors: *Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Volume I: Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry*; CRC, **1995**.
- (72) Miller, P. E.; Denton, M. B. The quadrupole mass filter: basic operating concepts. *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 617-622.
- (73) Dawson, P. H. Radiofrequency quadrupole mass spectrometers. *Adv. Electron. Electron Phys., Suppl.* **1980**, *13B*, 173-256.
- (74) Chisholm, T.; Stark, A. M. Technique for the computation of charged-particle trajectories in radiofrequency quadrupole devices. *J. Phys. D* **1970**, *3*, 1717-1726.
- (75) Dawson, P. H.; French, J. B.; Buckley, J. A.; Douglas, D. J.; Simmons, D. The use of triple quadrupoles for sequential mass spectrometry. 1. The instrument parameters. *Org. Mass Spectrom.* **1982**, *17*, 205-211.
- (76) Gray, A. L.; Date, A. R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction. *Analyst* **1983**, *108*, 1033-1050.
- (77) Anderson, S. G.; Blades, A. T.; Klassen, J.; Kebarle, P. Determination of ion-ligand bond energies and ion fragmentation energies of electrospray-produced ions by collision-induced dissociation threshold measurements. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1995**, *141*, 217-228.
- (78) Olivares, J. A.; Houk, R. S. Kinetic Energy Distributions of Positive Ions in an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. *Applied Spectroscopy* **1985**, *39*, 1070-1077.
- (79) Miller, P. E.; Denton, M. B. The transmission properties of an RF-only quadrupole mass filter. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1986**, *72*, 223-238.
- (80) Muntean, F. Transmission study for r.f.-only quadrupoles by computer simulation. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1995**, *151*, 197-206.
- (81) McLafferty, F. W. Tandem mass spectrometry (MS/MS): a promising new analytical technique for specific component determination in complex mixtures. *Accounts of Chemical Research* **1980**, *13*, 33-39.
- (82) Whalen, K.; Grossert, J. S.; Boyd, R. K. Ion dissociation reactions induced in a high-pressure quadrupole collision cell. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1995**, *9*, 1366-1375.
- (83) de Hoffmann, E. Tandem mass spectrometry: A primer. *Journal of Mass Spectrometry* **1996**, *31*, 129-137.
- (84) Glish, G. L.; Burinsky, D. J. Hybrid mass spectrometers for tandem mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2008**, *19*, 161-172.

- (85) Dawson, P. H.; Fulford, J. E. The effective containment of parent ions and daughter ions in triple quadrupoles used for collisional dissociation. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1982**, *42*, 195-211.
- (86) Paul, W.; Reinhard, H. P.; von Zahn, U. The electric mass filter as a mass spectrometer and isotope separator. *Zeitschrift fuer Physik* **1958**, Medium: X; Size: p. 143-182.
- (87) Yost, R. A.; Enke, C. G. Triple quadrupole mass spectrometry for direct mixture analysis and structure elucidation. *Analytical Chemistry* **1979**, *51*, 1251-1264.
- (88) Morris, H. R.; Paxton, T.; Dell, A.; Langhorne, J.; Berg, M.; Bordoli, R. S.; Hoyes, J.; Bateman, R. H. High Sensitivity Collisionally-activated Decomposition Tandem Mass Spectrometry on a Novel Quadrupole/Orthogonal-acceleration Time-of-flight Mass Spectrometer. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1996**, *10*, 889-896.
- (89) Dawson, P. H.; French, J. B.; Buckley, J. A.; Douglas, D. J.; Simmons, D. The use of triple quadrupoles for sequential mass spectrometry. 2. A detailed case study. *Org. Mass Spectrom.* **1982**, *17*, 212-219.
- (90) Dehmelt, H. G.: Radiofrequency Spectroscopy of Stored Ions I: Storage**Part II: Spectroscopy is now scheduled to appear in Volume V of this series. In *Advances in Atomic and Molecular Physics*; Bates, D. R., Estermann, I., Eds.; Academic Press, **1968**, *3*, 53-72.
- (91) Douglas, D. J.; French, J. B. Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1992**, *3*, 398-408.
- (92) Nacson, S.; Harrison, A. G. Energy transfer in collisional activation. Energy dependence of the fragmentation of n-alkylbenzene molecular ions. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1985**, *63*, 325-337.
- (93) Mayer, P. M.; Poon, C. The mechanisms of collisional activation of ions in mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **2009**, *28*, 608-639.
- (94) Vékey, K. Internal Energy Effects in Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **1996**, *31*, 445-463.
- (95) Lock, C. M.; Dyer, E. W. Simulation of ion trajectories through a high pressure radio frequency only quadrupole collision cell by SIMION 6.0. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 422-431.
- (96) Lock, C. M.; Dyer, E. Characterization of high pressure quadrupole collision cells possessing direct current axial fields. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1999**, *13*, 432-448.
- (97) McLuckey, S. A. Principles of collisional activation in analytical mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1992**, *3*, 599-614.
- (98) Douglas, D. J. Applications of collision dynamics in quadrupole mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1998**, *9*, 101-113.
- (99) Boyd, R. K. Linked-scan techniques for MS/MS using tandem-in-space instruments. *Mass Spectrometry Reviews* **1994**, *13*, 359-410.
- (100) Javahery, G.; Thomson, B. A segmented radiofrequency-only quadrupole collision cell for measurements of ion collision cross section on a triple quadrupole mass spectrometer. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1997**, *8*, 697-702.
- (101) Guo, Y.; Siu, K. W. M.; Baranov, V. I. The high-pressure segmented quadrupole collision cell (HP-SQCC) as an ion molecule reactor. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, *16*, 957-966.
- (102) Wysocki, V. H.; Kenttämaa, H. I.; Cooks, R. G. Internal energy distributions of isolated ions after activation by various methods. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1987**, *75*, 181-208.
- (103) Oref, I.; Tardy, D. C. Energy transfer in highly excited large polyatomic molecules. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 1407-1445.
- (104) Peltz, C.; Drahos, L.; Vékey, K. SORI excitation: Collisional and radiative processes. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2007**, *18*, 2119-2126.

- (105) Drahos, L.; Vékey, K. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *Journal of mass spectrometry: JMS*, **2001**, *36*, 237-263.
- (106) Sztaray, J.; Memboeuf, A.; Drahos, L.; Vekey, K. Leucine enkephalin - a mass spectrometry standard. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, *30*, 298-320.
- (107) Lesage, D.; Memboeuf, A.; Gimbert, Y.; Tabet, J.-C. RRKM modeling of collision activated reaction/collision induced dissociation experiments: Energy profile determination for phenylethyne incorporation on palladium (II)-phosphinous acid complex. *International Journal of Mass Spectrometry* **2012**, *319-320*, 31-39.
- (108) Muntean, F.; Armentrout, P. B. Guided ion beam study of collision-induced dissociation dynamics: integral and differential cross sections. *The Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 1213-1228.
- (109) Wiley, W. C.; McLaren, I. H.; H., D. V. Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution. *Review of Scientific Instruments* **1955**, *26*, 1150-1157.
- (110) Guilhaus, M. Special feature: Tutorial. Principles and instrumentation in time-of-flight mass spectrometry. Physical and instrumental concepts. *Journal of Mass Spectrometry* **1995**, *30*, 1519-1532.
- (111) Mamyrin, B. A. Time-of-flight mass spectrometry (concepts, achievements, and prospects). *International Journal of Mass Spectrometry* **2001**, *206*, 251-266.
- (112) Chernushevich, I. V.; Ens, W.; Standing, K. G. Peer Reviewed: Orthogonal-Injection TOFMS for Analyzing Biomolecules. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 452A-461A.
- (113) Cotter, R. J. Peer Reviewed: The New Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **1999**, *71*, 445A-451A.
- (114) Cotter, R. J.: *Time-of-Flight Mass Spectrometry: Instrumentation and Applications in Biological Research*; ACS, **1997**.
- (115) Marshall, A. G.; Editor: *Special Issue: Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. [In: Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1996; 157/158]*; Elsevier, **1996**.
- (116) Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrometry Reviews* **1998**, *17*, 1-35.
- (117) Nikolaev, E. N.; Kostyukevich, Y. I.; Vladimirov, G. N. Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry: Theory and simulations. *Mass Spectrometry Reviews* **2016**, *35*, 219-258.
- (118) McLuckey, S. A.; Goeringer, D. E. SPECIAL FEATURE: TUTORIAL Slow Heating Methods in Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Mass Spectrometry* **1997**, *32*, 461-474.
- (119) Hase, T. B. W. L.: *Unimolecular Reaction Dynamics*; Oxford University Press: Oxford, **1996**.
- (120) Robinson, P. J.; Holbrook, K. A.: *Unimolecular Reactions*; Wiley-Interscience, 1972.
- (121) Laidler, K. J.: *Chemical Kinetics. 2nd ed*; McGraw, **1965**.
- (122) Marcus, R. A.; Rice, O. K. The Kinetics of the Recombination of Methyl Radicals and Iodine Atoms. *The Journal of Physical Chemistry* **1951**, *55*, 894-908.
- (123) Marcus, R. A. Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions. *The Journal of Chemical Physics* **1952**, *20*, 359-364.
- (124) Baer, T.; Mayer, P. M. Statistical Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus quasiequilibrium theory calculations in mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1997**, *8*, 103-115.
- (125) Beyer, T.; Swinehart, D. F. Algorithm 448: number of multiply-restricted partitions; *Association for Computing Machinery*, **1973**, *16*.
- (126) Vekey, K. Internal energy effects in mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **1996**, *31*, 445-463.
- (127) Franchetti, V.; Solka, B. H.; Baitinger, W. E.; Amy, J. W.; Cooks, R. G. Soft landing of ions as a means of surface modification. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* **1977**, *23*, 29-35.

- (128) Johnson, G. E.; Laskin, J. Understanding ligand effects in gold clusters using mass spectrometry. *Analyst* **2016**, *141*, 3573-3589.
- (129) Laskin, J.; Johnson, G. E.; Warneke, J.; Prabhakaran, V. From Isolated Ions to Multilayer Functional Materials Using Ion Soft Landing. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57*, 16270-16284.
- (130) Cyriac, J.; Pradeep, T.; Kang, H.; Souda, R.; Cooks, R. G. Low-Energy Ionic Collisions at Molecular Solids. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 5356-5411.
- (131) Gologan, B.; Wiseman, J. M.; Cooks, R. G. Ion soft landing: instrumentation, phenomena, and applications. John Wiley & Sons, Inc, **2006**.
- (132) Gologan, B.; Green, J. R.; Alvarez, J.; Laskin, J.; Graham Cooks, R. Ion/surface reactions and ion soft-landing. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1490-1500.
- (133) Ouyang, Z.; Takats, Z.; Blake, T. A.; Gologan, B.; Guymon, A. J.; Wiseman, J. M.; Oliver, J. C.; Davisson, V. J.; Cooks, R. G. Preparing protein microarrays by soft-landing of mass-selected ions. *Science* **2003**, *301*, 1351-1354.
- (134) Laskin, J.; Johnson, G. E.; Prabhakaran, V. Soft Landing of Complex Ions for Studies in Catalysis and Energy Storage. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 23305-23322.
- (135) Gunaratne, K. D. D.; Johnson, G. E.; Andersen, A.; Du, D.; Zhang, W.; Prabhakaran, V.; Lin, Y.; Laskin, J. Controlling the Charge State and Redox Properties of Supported Polyoxometalates via Soft Landing of Mass-Selected Ions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27611-27622.
- (136) Grill, V.; Shen, J.; Evans, C.; Cooks, R. G. Collisions of ions with surfaces at chemically relevant energies: Instrumentation and phenomena. *Review of Scientific Instruments* **2001**, *72*, 3149-3179.
- (137) Cooks, R. G.; Ast, T.; Pradeep, T.; Wysocki, V. Reactions of ions with organic surfaces. *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 316-323.
- (138) Jacobs, D. C. The role of internal energy and approach geometry in molecule/surface reactive scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1995**, *7*, 1023-1045.
- (139) Ertl, G. Reactions at well-defined surfaces. *Surface Science* **1994**, *299-300*, 742-754.
- (140) Pradeep, T.; Ast, T.; Cooks, R. G.; Feng, B. Low-Energy Collisions of Group IIIA, IVA, VA, VIA, and VIIA Ions with fluoroalkyl SAM Surfaces: Reactions, Chemical Sputtering, and Mechanistic Implications. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 9301-9311.
- (141) Schultz, D. G.; Hanley, L. Shattering of SiMe₃⁺ during surface-induced dissociation. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, *109*, 10976-10983.
- (142) LaPack, M. A.; Pachuta, S. J.; Busch, K. L.; Cooks, R. G. Surface modification by soft landing of reagent beams. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1983**, *53*, 323-326.
- (143) Luo, H.; Miller, S. A.; Cooks, R. G.; Pachuta, S. J. Soft landing of polyatomic ions for selective modification of fluorinated self-assembled monolayer surfaces. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1998**, *174*, 193-217.
- (144) Shen, J.; Yim, Y. H.; Feng, B.; Grill, V.; Evans, C.; Cooks, R. G. Soft landing of ions onto self-assembled hydrocarbon and fluorocarbon monolayer surfaces. *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *182/183*, 423-435.
- (145) Hadjar, O.; Futrell, J. H.; Laskin, J. First Observation of Charge Reduction and Desorption Kinetics of Multiply Protonated Peptides Soft Landed onto Self-Assembled Monolayer Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 18220-18225.
- (146) Johnson, G. E.; Lysonski, M.; Laskin, J. In Situ Reactivity and TOF-SIMS Analysis of Surfaces Prepared by Soft and Reactive Landing of Mass-Selected Ions. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *82*, 5718-5727.
- (147) Rauschenbach, S.; Stadler, F. L.; Lunedei, E.; Malinowski, N.; Koltsov, S.; Costantini, G.; Kern, K. Electrospray Ion Beam Deposition of Clusters and Biomolecules. *Small* **2006**, *2*, 540-547.
- (148) Hamann, C.; Woltmann, R.; Hong, I.-P.; Hauptmann, N.; Karan, S.; Berndt, R. Ultrahigh vacuum deposition of organic molecules by electrospray ionization. *Review of Scientific Instruments* **2011**, *82*, 033903.

- (149) Peng, W.-P.; Goodwin, M. P.; Nie, Z.; Volny, M.; Ouyang, Z.; Cooks, R. G. Ion Soft Landing Using a Rectilinear Ion Trap Mass Spectrometer. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *80*, 6640-6649.
- (150) Mayer, P. S.; Turecek, F.; Lee, H.-N.; Scheidemann, A. A.; Olney, T. N.; Schumacher, F.; Strop, P.; Smrcina, M.; Patek, M.; Schirlin, D. Preparative Separation of Mixtures by Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4378-4384.
- (151) Volny, M.; Elam, W. T.; Branca, A.; Ratner, B. D.; Turecek, F. Preparative Soft and Reactive Landing of Multiply Charged Protein Ions on a Plasma-Treated Metal Surface. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4890-4896.
- (152) Volny, M.; Elam, W. T.; Ratner, B. D.; Turecek, F. Preparative soft and reactive landing of gas-phase ions on plasma-treated metal surfaces. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 4846-4853.
- (153) Volny, M.; Turecek, F. High efficiency in soft landing of biomolecular ions on a plasma-treated metal surface: are double-digit yields possible? *J. Mass Spectrom.* **2006**, *41*, 124-126.
- (154) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews* **2005**, *105*, 1103-1170.
- (155) Bounichou, M. DIAMS method : Desorption/Ionization on self-assembled monolayer surface A new matrix-free desorption ionization technique for mass spectrometry. Université d'Angers, 2010.
- (156) Bounichou, M.; Alévêque, O.; Breton, T.; Dias, M.; Sanguinet, L.; Levillain, E.; Rondeau, D. Self-assembled monolayer-assisted mass spectrometry. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8032-8039.
- (157) Miller, S. A.; Luo, H.; Pachuta, S. J.; Cooks, R. G. Soft-landing of polyatomic ions at fluorinated self-assembled monolayer surfaces. *Science (Washington, D. C.)* **1997**, *275*, 1447-1450.
- (158) Laskin, J.; Wang, P.; Hadjar, O. Soft-landing of peptide ions onto self-assembled monolayer surfaces: an overview. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1079-1090.
- (159) Shen, J.; Grill, V.; Evans, C.; Cooks, R. G. Chemical modification of fluorinated self-assembled monolayer surfaces using low-energy ion beams for halogen and pseudohalogen transfer. *J. Mass Spectrom.* **1999**, *34*, 354-363.
- (160) Hadjar, O.; Wang, P.; Futrell, J. H.; Dessiaterik, Y.; Zhu, Z.; Cowin, J. P.; Iedema, M. J.; Laskin, J. Design and Performance of an Instrument for Soft Landing of Biomolecular Ions on Surfaces. *Anal. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *79*, 6566-6574.
- (161) Johnson, G. E.; Priest, T.; Laskin, J. Charge Retention by Gold Clusters on Surfaces Prepared Using Soft Landing of Mass Selected Ions. *ACS Nano* **2012**, *6*, 573-582.
- (162) Johnson, G. E.; Priest, T.; Laskin, J. Coverage-Dependent Charge Reduction of Cationic Gold Clusters on Surfaces Prepared Using Soft Landing of Mass-Selected Ions. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24977-24986.
- (163) Hadjar, O.; Wang, P.; Futrell, J. H.; Laskin, J. Effect of the Surface on Charge Reduction and Desorption Kinetics of Soft Landed Peptide Ions. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 901-906.
- (164) Laskin, J.; Wang, P.; Hadjar, O. Soft-Landing of $\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})^+$ and $\text{Mn}^{\text{III}}(\text{salen})^+$ on Self-Assembled Monolayer Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5305-5311.

Chapitre 2 – Analyse chimique et étude de réactivité par spectrométrie de masse des clusters d'halogénures de molybdène (II)

I. Introduction

La conception d'un capteur chimique de gaz implique l'utilisation d'une couche de matériau interagissant avec des molécules gazeuses déterminées. Elle doit donc prendre en considération une affinité sélective des molécules constitutives du matériau vis-à-vis de composés cibles. Cette affinité inclut les modes d'interaction purement physiques de type adsorption qui modifient réversiblement les propriétés de la couche moléculaire au niveau de l'interface. Dans ce cas, la physisorption du gaz cible doit induire une modification de la polarisation du matériau actif déposé en surface et donc de ses caractéristiques diélectriques. Mentionnons d'ailleurs qu'une des spécificités des capteurs chimiques de gaz développés dans ces travaux réside dans le fait que la molécule senseur doit être à la fois le précurseur moléculaire du matériau réactif et l'interface qui, après sa mise en forme et grâce à ses propriétés physiques, assurera la modification du signal hyperfréquence. Le comportement du matériau vis-à-vis du gaz cible, peut aussi impliquer une modification de la composition atomique du précurseur moléculaire selon un mécanisme réactionnel à déterminer. Ce mode d'interaction chimique apporte une contribution importante à la sélectivité de la détection, mais doit être probablement associé à une part d'irréversibilité de fonctionnement du capteur. C'est ce véritable « cahier des charges » qui nous a conduit à sélectionner des clusters octaédriques de molybdène (Mo) comme précurseur du matériau moléculaire réactif pour la conception des capteurs communicants. Ces composés de formule générale $A_2[Mo_6X_{14}]$ associent des cations A^+ où $A = Cs, Rb$ ou K avec une unité dite « cluster » notée $[Mo_6X^i_8X^a_6]^{2-}$ où $X = I, Br$ ou Cl et les indices i (inner) et a (apical) font référence aux positions de ces ligands X au sein du cluster. La chimie des clusters octaédriques basée sur la synthèse et la réactivité d'halogénures de molybdène a permis de développer des matériaux doués de propriétés optiques et magnétiques, ainsi que des capacités de transport ou d'oxydo-réduction en fonction de leur environnement et de la nature de leurs interactions à l'état solide.^{1,2,3,4,5,6} Ces composés aux propriétés physiques référencées dans la littérature, sont aussi à la fois connus comme des précurseurs de matériaux diélectriques et comme molécules réactives en solution vis à vis du méthanol (voir *infra*) ; celui-ci pouvant être considéré comme un représentant d'une classe de composés cibles à détecter.

Caractériser puis mettre en évidence l'activité chimique de telles molécules, nécessite de disposer des moyens analytiques qui permettront de révéler son comportement intrinsèque au cours d'une réaction chimique. Nous avons alors considéré que la spectrométrie de masse (MS) à ionisation par electrospray (ESI) constituait une méthode d'analyse pertinente pouvant être mise en œuvre pour

révéler le comportement chimique de ces clusters. Si cette réactivité pouvait être surtout associée aux propriétés intrinsèques des unités clusters $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ libres de leur contre-cation, il devient alors intéressant de développer une première méthode de dépôt simple à mettre en œuvre pour réaliser la couche sensible du capteur. C'est dans ce contexte qu'un dispositif de modification de surface par dépôt d'ions dits « électrosprayés » a été conçu au Laboratoire, en partant également du principe qu'un tel matériau formé par dépôt d'ions, ne pouvait que favoriser les caractéristiques diélectriques de la couche active du capteur communicant. Ce sont donc les deux grandes étapes de ce travail qui seront présentées dans ce chapitre. Leur description sera précédée d'un bref rappel de la structure, de la chimie et des propriétés des clusters octaédriques de molybdène.

II. Les clusters de molybdène

Le terme de cluster que l'on peut considérer comme la traduction anglo-saxonne du terme français d'agrégat,⁷ se réfère à un groupe fini d'atomes métalliques qui sont liés entre eux principalement, ou de façon significative, par des liaisons directes entre les atomes métalliques, même si certains atomes non métalliques peuvent également être liés au cluster. On peut donc associer à une telle définition toute structure moléculaire ou ionique, inorganique ou hybride inorganique/organique, présentant des liaisons métal-métal associant aussi des atomes non métalliques. Les clusters octaédriques de métaux de transition à motif M_6L_{18} et M_6L_{14} où M est un métal et L un ligand atomique ou moléculaire, en sont les exemples les plus représentatifs. Ce type de clusters est constitué d'un cœur métallique mettant en jeu des éléments des 5^{ème}, 6^{ème} et 7^{ème} groupes du tableau périodique (Nb, Ta, Mo, W, Re...) qui s'associent avec des chalcogènes du groupe 16 ou des halogènes du groupe 17 (Figure 2-1).

CHARGE USUELLE →		CHARGE VARIABLE											3+		4+	4-	3-	2-	1-	0		
Numéro de groupe →		1	2	3-12											13	14	15	16	17	18		
		1																				2
		H																				He
		3	4												5	6	7	8	9	10		
		Li	Be												B	C	N	O	F	Ne		
		11	12												13	14	15	16	17	18		
		Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar		
		19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
		37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			
		Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
		55	56		72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			
		Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
		87	88		104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118			
		Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo			

Figure 2-1 : Tableau périodique des éléments associés à leur charge usuelle

Une notation permettant de mieux appréhender la description de ces clusters a été proposée.⁸ Elle conduit à différencier deux catégories de ligands selon la position qu'ils adoptent par rapport au cœur

métallique dont la forme résulte de sa nucléarité et de la géométrie des liaisons métal-métal impliquées dans sa formation. Ainsi que l'illustre la Figure 2-2, les ligands dits « inner » et notés L^i sont de deux types, les ligands μ_2 qui pontent les arêtes et μ_3 qui coiffent les faces du cluster ; ils forment des liaisons avec plusieurs éléments métalliques. Les ligands dits « apicaux » et notés L^a , qui eux forment des liaisons simples avec les éléments métalliques du cœur en pointant vers l'extérieur du cluster. La terminologie des clusters octaédriques à métaux de transition se définit d'abord à partir du cluster qui est constitué de l'association de 6 atomes métalliques (M_6) comme le molybdène (Mo) ou par exemple, le rhénium (Re). Ensuite, l'association des 8 ligands inners (notés L^i) va permettre de déterminer le cœur de motif à cluster noté $\{M_6L^i_8\}^9$. Puis, la mise en place des liaisons à caractère fortement ionique des 6 ligands apicaux (notés L^a) va constituer le motif à cluster dichargé noté $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$ (avec $n = 2$). Cette charge sera neutralisée par la présence de m cations notés A, produisant *in fine*, le composé à cluster $A_mM_6L^i_8L^a_6$.

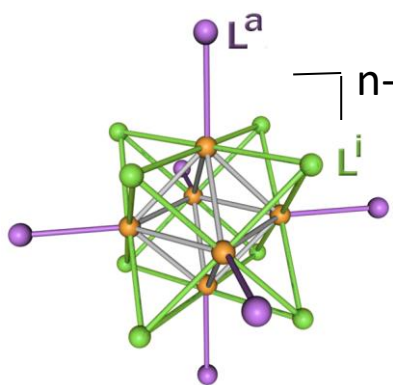


Figure 2-2 : Représentation d'un cluster de type $[M_6L^i_8L^a_6]^{n-}$

La terminologie qui est utilisée dans le cas de la chimie des clusters octaédriques contenant des métaux de transition comme le molybdène, considère que suivant l'ordre de structuration, le cœur métallique $M_6 = Mo_6$ est le « **cluster** », la présence des 8 ligands inners $L^i = X^i = I, Br$ ou Cl , forme le « **cœur de motif à cluster** » $\{Mo_6X^i_8\}$, l'addition des 6 ligands apicaux $L^a = X^a = I, Br$ ou Cl , détermine le « **motif à cluster** » $[Mo_6L^i_8L^a_6]^{n-} = [Mo_6L^i_8L^a_6]^{2-}$ et la présence des contre-cations assure l'électroneutralité de l'édifice pour conduire au « **composé à cluster** » $A_m[Mo_6L^i_8L^a_6]^{n-} = A_2[Mo_6L^i_8L^a_6]^{2-} = [Mo_6L^i_8L^a_6]^{2-}(A^+)_2$ avec $A = Na, K$ ou Cs .

Mentionnons que certains agrégats non métalliques comme le fullerène ou les sels de dodécafluoro-*closo*-dodécaborate, $[B_{12}F_{12}]^{2-}(K^+)_2$ et $[B_{12}F_{12}]^{2-}(Cs^+)_2$, sont également recensés sous le terme de clusters. Mais, pour les exemples qui seront décrits ci-après, la définition stricte d'un cluster ne considèrera que des structures atomiques plus ou moins complexes qui intègrent des liaisons métal-métal associant des chalcogènes (oxygène, soufre...) ou des halogènes comme atomes non métalliques (chlore, brome, iode...).

Les propriétés électroniques des composés à cluster sont liées à la nature des atomes métalliques, les orbitales moléculaires (OM) la plus haute occupée (HO) et la plus basse vacante (BV) étant principalement localisées sur le cœur métallique ou cluster.¹⁰ Les ligands inners vont surtout participer à la stabilisation du cluster, alors que les ligands apicaux qui vont d'avantage orienter les modes d'interaction du composé à cluster avec son milieu, favorisent entre autres, la solubilisation du composé.¹¹ L'obtention d'un cluster octaédrique à métaux de transition suit la règle dite VEC (*Valence Electron Counter*) qui permet de faire le décompte du nombre d'électrons occupant les orbitales moléculaires liantes associées aux liaisons métal-métal. En se basant sur la structure électronique des éléments constitutifs d'un composé à cluster de type $A_m M_6 L_8 L_6^a$ et de leur électronégativité relative, le nombre d'électrons associés aux OM liantes du cœur métallique M_6 , peut être calculé suivant le décompte illustré dans la Figure 2-3 et appliqué au cas des composés à cluster de type $A_2[Mo_6X_{14}]$ qui font l'objet de la présente étude.

Nombre d'éléments et configuration électronique du précurseur et de son contre-cation à l'état initial		Nombre d'électrons de valence et configuration électronique du cluster	Nombre d'éléments et configuration électronique du précurseur de l'halogénure à l'état initial	
2 A ⁰		M	14 X ⁰	
2 Na ⁰	[Ne] 3s ¹	36 électrons Mo ₆ ⁰ [Kr] 4d ⁵ 5s ¹	14 Cl ⁰	[Ne] 3s ² 3p ⁵
2 K ⁰	[Ar] 4s ¹		14 Br ⁰	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵
2 Cs ⁰	[Xe] 6s ¹		14 I ⁰	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵
Nombre d'électrons transférés lors de la formation du composé à cluster [M₆X₁₄]²⁻				
2 e ⁻				
Nombre d'éléments et configuration électronique du précurseur de son contre-cation à l'état final		Nombre d'électrons de valence et configuration électronique du cluster	Nombre d'éléments et configuration électronique du précurseur de l'halogénure à l'état final	
2 A ⁺		M	14 X ⁻	
2 Na ⁺	[Ne] 3s ⁰	24 électrons (Mo ₆) ¹²⁺ [Kr] 4d ⁴ 5s ⁰	14 Cl ⁻	[Ne] 3s ² 3p ⁶
2 K ⁺	[Ar] 4s ⁰		14 Br ⁻	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶
2 Cs ⁺	[Xe] 6s ⁰		14 I ⁻	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶

Figure 2-3 : Illustration du mode de calcul du nombre d'électrons associés aux OM liantes d'un cluster M_6

D'après la Figure 2-3, il apparaît que le transfert de 14 électrons du cluster constitué de 6 atomes de molybdène vers les halogènes (X^0) est partiellement compensé par le transfert mono-électronique qui se produit entre chacun des 2 éléments alcalins et les 6 atomes de molybdène. La VEC associée est donc de $24 e^-$ pour le cluster métallique qui est alors caractérisé par un état de charge de + 12, traduisant un degré d'oxydation (II) pour chaque atome de molybdène. Notons que ces motifs à cluster sont d'ailleurs souvent dénommés clusters d'halogénures de molybdène(II). Les ligands L^i et L^a ont les propriétés d'halogénures et les m éléments A sont les cations sodium, potassium ou césium.

Les structures chimiques des composés à cluster sélectionnés pour notre étude, sont représentées dans le Schéma 2-1.

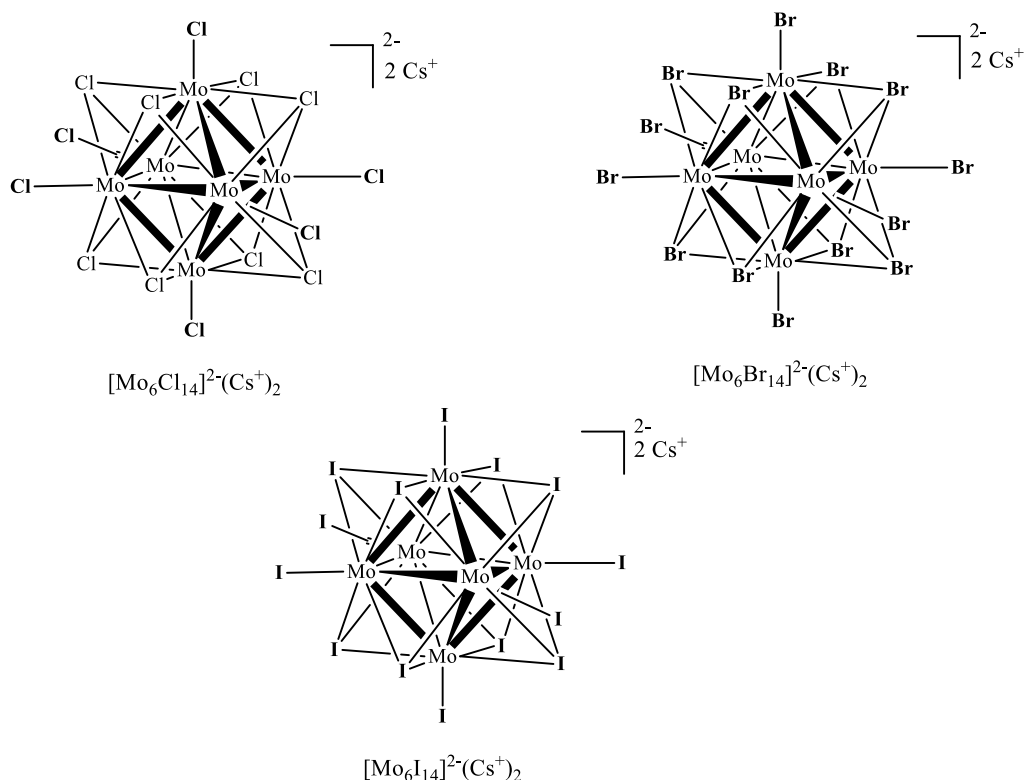


Schéma 2-1 : Structures chimiques des composés à cluster de formule générique $[Mo_6X_{14}]A_2$

La synthèse chimique de ces composés $Cs_2[Mo_6X_{14}]$ où $X = I, Br$ ou Cl ,^a a été décrite dans la littérature.^{12,13} Leur réactivité en solution a été mentionnée dans la littérature, notamment au travers de réactions de substitution des ligands halogénures par des anions de type méthanoate ou hydroxyde.^{14,15} Cette voie de modification chimique est d'ailleurs mise à profit pour obtenir des

^a L'ensemble des composés à cluster qui ont été étudiés et utilisés pour l'élaboration des capteurs chimiques au cours de ces travaux de thèse, ont été fournis par l'équipe « Chimie du Solide et Matériaux » (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR-CNRS 6226) de l'Université de Rennes 1 au travers d'une collaboration engagée avec le Dr. Stéphane Cordier.

nanomatériaux hybrides organiques/inorganiques avec des applications potentielles dans de nombreux domaines comme ceux de l'optique, de l'électronique, de la biologie, de la catalyse, du photovoltaïque ou des sciences médicales.^{1,2,3-6}

Les propriétés optiques des composés à clusters de type $A_2[Mo_6X_{14}]$ où $X = I, Br$ ou Cl , associés à un cœur métallique à $24 e^-$, sont reliées à la nature du ligand X . La couleur varie en effet du jaune au rouge en passant par l'orange respectivement, pour les motifs $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$, $[Mo_6I_{14}]^{2-}$ et $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$. Cette gamme de couleur se décale dans le marron/vert lorsque la valeur de VEC passe à 23 électrons. Les spectres d'absorption des composés à cluster de type $A_2[Mo_6X_{14}]$ où $X = I, Br$ ou Cl présentent de larges bandes qui s'étalent du domaine de l'ultra-violet à celui du visible.^{16,17,18} Leurs propriétés de luminescence selon un large spectre d'émission entre 580 et 900 nm, après excitation dans l'ultra-violet et le visible, sont associées à des rendements quantiques relativement élevés en fonction de la nature du ligand halogéné.^{19,10} L'état excité est d'ailleurs très énergétique et capable de contribuer à des processus de transfert d'énergie et même d'électrons.^{20,21,22} Les propriétés d'oxydoréduction mettent en évidence l'influence de l'électronégativité du ligand halogéné sur la valeur des potentiels d'oxydation dans l'acétonitrile de ces motifs à cluster. Ces valeurs mesurées par rapport à celle d'une électrode au calomel saturé (ECS), sont respectivement de 1,53 ; 1,38 et 0,97 V/ECS pour $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$, $[Mo_6Br_{14}]^{2-}$ et $[Mo_6I_{14}]^{2-}$.^{10,21,23}

III. Partie expérimentale

L'analyse chimique et l'étude de réactivité par spectrométrie de masse des clusters d'halogénures de molybdène(II) ont été réalisées à l'aide de différents spectromètres de masse qui ne diffèrent entre eux que par l'analyseur utilisé, la méthode de formation des ions gazeux ayant toujours été réalisée par electrospray en mode d'ions négatifs (ESI(-)). Ces ions gazeux sont présentés ici au travers des expériences de spectrométrie de masse dans lesquelles ils ont été impliqués. On rappellera que les principes théoriques de fonctionnement des dispositifs décrits ci-après ont été préalablement décrits dans le Chapitre 1 du présent manuscrit.

1. Spectrométrie de Masse Haute Résolution (HRMS et CID-HRMS-MS)^b

Les expériences HRMS et CID-HRMS-MS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse Waters Xevo-G2 XS Q-ToF (Waters Corporation, Milford, MA), interfacé avec une source ESI fonctionnant en mode d'ions négatifs. Le gaz de désolvatation utilisé a été l'azote avec un débit et une température respectivement de $600 L \cdot h^{-1}$ et $300^\circ C$. La lentille appelée « cône » a été portée à un

^b Ces études ont été réalisées avec l'aide de Mr Thomas Delhaye, Ingénieur d'Etude au sein de la Plateforme M²ARS de l'IETR.

potentiel de 30 V. Le débit d'azote dans le cône été fixé à 50 L.h⁻¹. Chaque échantillon a été solubilisé dans l'acétonitrile ou le méthanol à une concentration massique de 10 µg.mL⁻¹ et introduit dans la source *via* une pompe seringue avec un débit de 15 µL.min⁻¹. Le potentiel du capillaire métallique d'introduction était de 2,1 kV avec un processus d'ionisation pneumatiquement assisté grâce à l'utilisation d'azote comme gaz de nébulisation émergeant à l'extrémité du capillaire sous une température de 150 °C. Pour l'enregistrement des spectres en mode balayage complet (full scan), l'analyseur quadripolaire (Q) fonctionnait en mode transmission avec les paramètres de résolution LM et HM fixés respectivement à des valeurs arbitraires de 4 et 15. L'argon a été utilisé comme gaz de focalisation à une pression de 1,2 mbar et introduit dans la cellule quadripolaire de collision (q) fonctionnant comme un guide d'ions vers l'analyseur ToF. Les spectres de masse réalisés en mode balayage d'ions de source ont été réalisés à la résolution $R = 30\,000$ (définition FWHM) entre les valeurs de rapport m/z 100 et 3000 avec une vitesse d'acquisition de 1 sec et un délai entre deux acquisitions de 0,014 sec. Le potentiel du détecteur a été fixé à 2200 V. L'échelle de rapport m/z a été calibrée grâce à l'enregistrement de spectres de masse d'ions d'une solution d'iodure de césium. Le traitement et l'acquisition des données ont été réalisés par l'intermédiaire de la suite logiciel MassLynx v4.1. Les spectres de masse réalisés en mode CID-MS-MS ont été obtenus après sélection de l'ion parent autour d'une valeur de m/z déterminée et grâce au premier analyseur quadripolaire. Le processus de dissociation induites par collisions avec le gaz cible a été réalisé dans la cellule de collision positionnée avant l'analyseur à temps de vol. L'argon a été utilisé dans ce cas comme gaz de collision, à la pression affichée de 1,2 mbar. L'énergie de collision appelée également énergie dans le repère du laboratoire (E_{Lab}) équivaut dans ce cas, à la différence de potentiel entre le DC offset du guide d'ion et le premier segment de la cellule de collision quadripolaire segmentée.

2. Spectrométrie de masse Ultra Haute Résolution (UHRMS)[°]

Les expériences UHR-MS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse hybride FT-ICR Solarix-Q (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Allemagne), interfacé avec une source ESI utilisée en mode d'ions négatifs et équipée d'une ParaCell soumise à un champ magnétique de 7 T et d'une cellule de collision hexapolaire positionnée entre le filtre ionique quadripolaire de sélection et la cellule ICR. L'azote a été utilisé comme gaz de nébulisation à une pression de 1,5 bar. Le gaz de séchage utilisé a été l'azote avec un débit de 2,5 L.min⁻¹ et une température de 200 °C. Les tensions appliquées entre la source et l'analyseur ont été les suivantes : 120 V l'ion funnel 1, 30 V pour le

[°] Ces études ont été réalisées avec le Dr. Denis Lesage de l'Equipe « Chimie Structurale Organique et Biologique » (CSOB) de l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (Université Pierre et Marie Curie, UPMC-CNRS) qui nous a permis d'avoir accès aux instruments de la Plateforme Spectrométrie de Masse (dirigée par le Dr. Yves Gimbert) de la Fédération de Recherche Chimie moléculaire de Paris Centre : organique, inorganique et biologique - FR 2769. Cet accès a été facilité par le GIS TGE-FTICR.

skimmer 1, et 20 V pour le skimmer 2. Chaque échantillon a été solubilisé dans l'acétonitrile ou le méthanol à une concentration massique de $1 \mu\text{g.mL}^{-1}$ et introduit dans la source via une pompe seringue avec un débit de $120 \mu\text{L.h}^{-1}$. Les spectres de masse réalisés en mode balayage d'ions de source ont été réalisés aux valeurs de résolution $R = 120\ 000, 200\ 000$ ou $500\ 000$ (définition FWHM).

3. Spectrométrie de masse Medium Résolution (MRMS et CID-MRMS-MS)

Les expériences MRMS et CID-MRMS-MS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse Waters Ultima Q-ToF (Waters Corporation, Milford, MA), interfacé avec une source ESI fonctionnant en mode d'ions négatifs. Le gaz de désolvatation utilisé a été l'azote avec un débit et une température respectivement de 600 L.h^{-1} et $120 \text{ }^\circ\text{C}$. La lentille appelée « cône » a été portée à un potentiel de 35 V. Le débit d'azote dans le cône été fixé à 20 L.h^{-1} et à une température de $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Chaque échantillon a été solubilisé dans l'acétonitrile ou le méthanol à une concentration massique de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ et introduit dans la source *via* une pompe seringue avec un débit de $20 \mu\text{L.min}^{-1}$. Le potentiel du capillaire métallique d'introduction était de 3,1 kV avec un processus d'ionisation pneumatiquement assisté grâce à l'utilisation d'azote comme gaz de nébulisation émergeant à l'extrémité du capillaire à une température de $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Pour l'enregistrement des spectres en mode balayage complet (*full scan*), l'analyseur quadripolaire (Q) fonctionnait en mode transmission avec les paramètres de résolution LM et HM fixés respectivement à des valeurs arbitraires de 4 et 15. L'argon a été utilisé comme gaz de focalisation à une pression affichée de 2,2 mbar et introduit dans la cellule quadripolaire de collision (q) fonctionnant comme un guide d'ions vers l'analyseur ToF. Les spectres de masse réalisés en mode balayage d'ions de source ont été réalisés à la résolution $R = 5\ 000$ (définition FWHM) entre les valeurs de rapports m/z 50 et 2050 avec une vitesse d'acquisition de 1 sec et un délai entre deux acquisitions de 0,1 sec. Le potentiel du détecteur a été fixé à 2200 V. L'échelle de rapport m/z a été calibrée grâce à l'enregistrement de spectres de masse d'ions d'une solution d'iodure de césium. Le traitement et l'acquisition des données ont été réalisés par l'intermédiaire de la suite logiciel MassLynx v4.1. Les spectres de masse réalisés en mode CID-MS-MS ont été obtenus après sélection de l'ion parent autour d'une valeur de m/z déterminée et grâce au premier analyseur quadripolaire. Le processus de dissociations induites par collisions avec le gaz cible a été réalisé dans la cellule de collision positionnée avant l'analyseur à temps de vol. L'argon a été utilisé dans ce cas comme gaz de collision à la pression de 2,2 mbar. L'énergie de collision appelée également énergie dans le repère du laboratoire (E_{Lab}) équivaut dans ce cas, à la différence de potentiel entre le DC offset du guide d'ion et le premier segment de la cellule de collision quadripolaire segmentée.

4. Spectrométrie de masse High Definition (HDMS et CID-HDMS-MS)^d

Les expériences HDMS et CID-HDMS-MS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de masse Waters Synapt-G2 Si (Waters Corporation, Milford, MA), interfacé avec une source ESI fonctionnant en mode d'ions négatifs. Le gaz de désolvatation utilisé a été l'azote avec un débit et une température respectivement de 600 L.h⁻¹ et 150 °C. La lentille appelée « cône » a été portée à un potentiel de 40 V. Le débit d'azote dans le cône a été fixé à 50 L.h⁻¹. Chaque échantillon a été solubilisé dans l'acétonitrile ou le méthanol à une concentration massique de 0,1 mg.mL⁻¹ et introduit dans la source via une pompe seringue avec un débit de 5 µL.min⁻¹. Le potentiel du capillaire métallique d'introduction était de 2,5 kV avec un processus d'ionisation pneumatiquement assisté grâce à l'utilisation d'azote comme gaz de nébulisation émergeant à l'extrémité du capillaire sous une température de 150 °C. Pour l'enregistrement des spectres en mode balayage complet (*full scan*), l'analyseur quadripolaire (Q) fonctionnait en mode transmission avec les paramètres de résolution LM et HM fixés respectivement à des valeurs arbitraires de 4 et 15. L'argon a été utilisé comme gaz de focalisation à une pression de 2,2 mbar et introduit dans la cellule quadripolaire de collision (q) fonctionnant comme un guide d'ions vers l'analyseur ToF. Les spectres de masse réalisés en mode balayage d'ions de source ont été réalisés à la résolution $R = 45\ 000$ (définition FWHM) entre les valeurs de rapports m/z 100 et 2500 avec une vitesse d'acquisition de 1 sec et un délai entre deux acquisitions de 0,015 sec. Le potentiel du détecteur a été fixé à 2200 V. L'échelle de rapport m/z a été calibrée grâce à l'enregistrement de spectres de masse d'ions d'une solution d'iodure de césium. Le traitement et l'acquisition des données ont été réalisés par l'intermédiaire de la suite logiciel MassLynx v4.1. Les spectres de masse réalisés en mode CID-HDMS-MS ont été obtenus après sélection de l'ion parent autour d'une valeur de m/z déterminée et grâce au premier analyseur quadripolaire. Le processus de dissociations induites par collisions avec le gaz cible a été réalisé dans l'élément T-Wave ion guide (Trap) utilisé comme cellule de collision et positionné après l'analyseur quadripolaire. L'argon a été utilisé dans ce cas comme gaz de collision à la pression de 2,2 mbar. L'énergie de collision appelée également énergie dans le repère du laboratoire (E_{Lab}) équivaut dans ce cas, à la différence de potentiel entre le DC offset du guide d'ion et le premier segment de la cellule de collision.

5. Spectrométrie de masse par Desorption ElectroSpray Ionization (DESI-HRMS)

Les expériences DESI-HRMS ont été réalisées à l'aide du spectromètre de masse Waters Xevo-G2 XS Q-ToF (Waters Corporation, Milford, MA) décrit ci-dessus, interfacé avec une source DESI

^d Ces études ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Julien De Winter et Mr le Pr. Pascal Gerbaux du Laboratoire de Spectrométrie de Masse et de Synthèse Organique (Centre Interdisciplinaire pour la Spectrométrie de Masse) de l'Université de Mons en Belgique.

fonctionnant en mode d'ions négatifs. L'acquisition des données a été réalisée par l'intermédiaire de la suite logiciel MassLynx v4.1. Le traitement des données a été effectué grâce au logiciel High Definition Imaging (HDI) v1.4.

6. Système de dépôt d'ions électrosprayés

Ce système a été réalisé au laboratoire à partir d'une source Z-Spray MK II Waters, afin de pouvoir déposer sur une surface cible, des ions émergeant d'un capillaire métallique dans des gouttes chargées produites selon le mode d'ionisation electrospray. Ainsi que l'illustre la Figure 2-4, ce système est constitué d'une canne ESI munie de son capillaire métallique (a) introduite dans sa bride d'ajustement associée à son enceinte de verre cylindrique (c) et placée sur une plaque de métal (e) permettant de maintenir une différence de potentiel (b) de 2 kV entre cette partie (e) portée à la terre et le capillaire ESI (a). Pour les expériences de collecte d'ions, une lame de microscope en verre a été déposée sur une plaque de polymère isolant de hauteur $h = 1$ cm par rapport à la base du dispositif et directement sous le flux de gouttelettes chargées émises par le capillaire (a) à une hauteur $H = 20$ cm par rapport à l'extrémité de ce dernier. Mentionnons que pour la conception des capteurs chimiques communicants qui seront décrits dans le prochain chapitre, la surface cible de verre a été substituée par les dispositifs rayonnants conçus à cet effet.

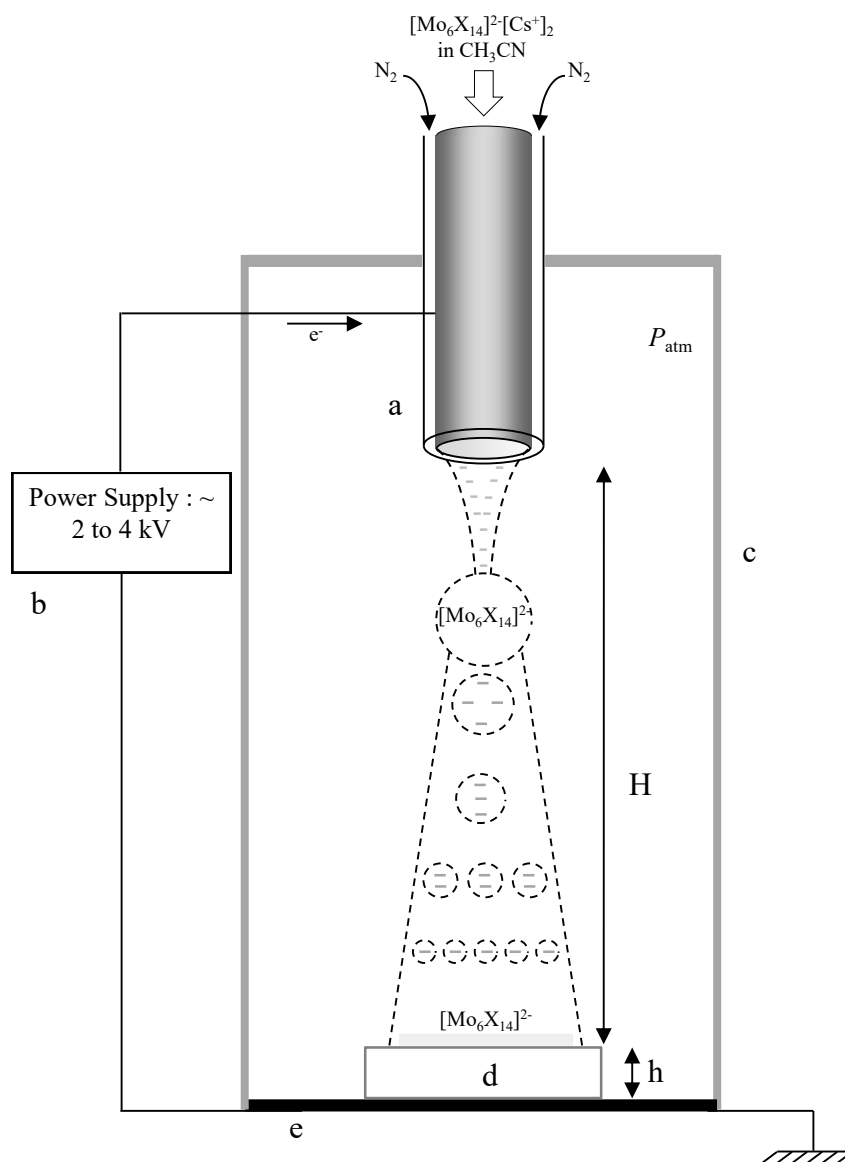


Figure 2-4 : Schéma de principe du dispositif élaboré pour le dépôt et la collecte d'ions dits « électrosprayés »

IV. Spectrométrie de masse en ionisation electro-spray négative dans l'acétonitrile, des clusters d'halogénures de molybdène(II)

1. Identifications par spectrométrie de masse

Afin de mettre en évidence l'influence de l'analyseur utilisé sur l'information analytique qui peut être obtenue à partir d'un spectre de masse ESI(-)-MS d'halogénures de molybdène(II), les composés à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisés dans l'acétonitrile ont été analysés à l'aide de différents types de spectromètre de masse. La Figure 2-5 et la Figure 2-6 regroupent les spectres ESI(-)-UHR-MS obtenus à l'aide d'un spectromètre de masse FT-ICR. L'Ultra Haute Résolution ($R = 120\,000$) permet d'une part, d'obtenir une précision de mesure de masse avec une erreur de 1,4 ppm par rapport à une

masse exacte calculée pour une composition élémentaire $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ et d'autre part, de comparer les massifs isotopiques expérimentaux et théoriques caractérisant la formation du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ lors de l'ionisation electrospray négative (ESI(-)). L'ion dichargé est donc issu du départ des deux cations césium (Cs^+) lors du processus de séparation de charges dans la source ESI. Il est intéressant de montrer ici que les performances d'un spectromètre de masse de type FT-ICR peuvent participer à révéler les contributions des différents isotopes des éléments chlore et molybdène dans la définition de la forme d'un pic donné du massif isotopique, ainsi qu'illustre le spectre de la Figure 2-7.

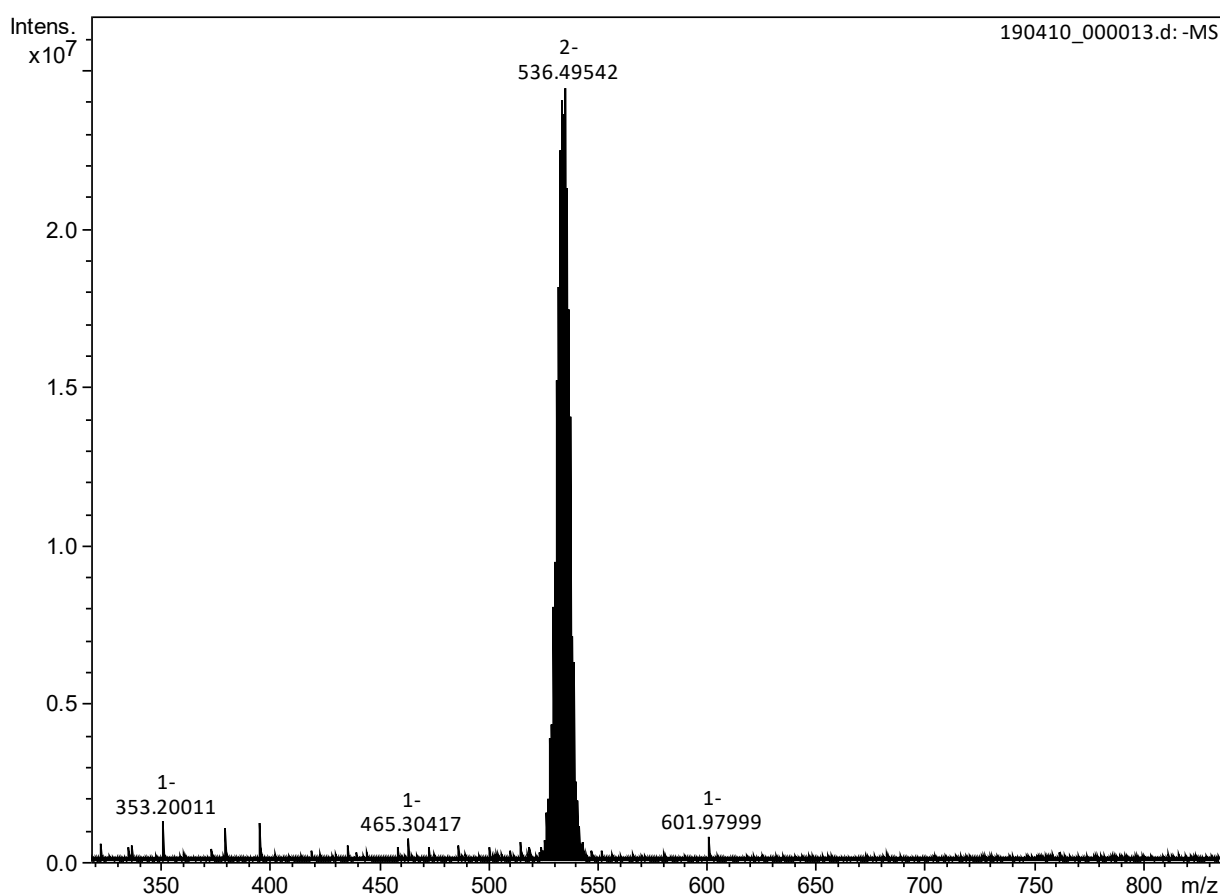


Figure 2-5 : Spectre ESI(-)-UHR-MS ($R = 500\ 000$) obtenu à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile

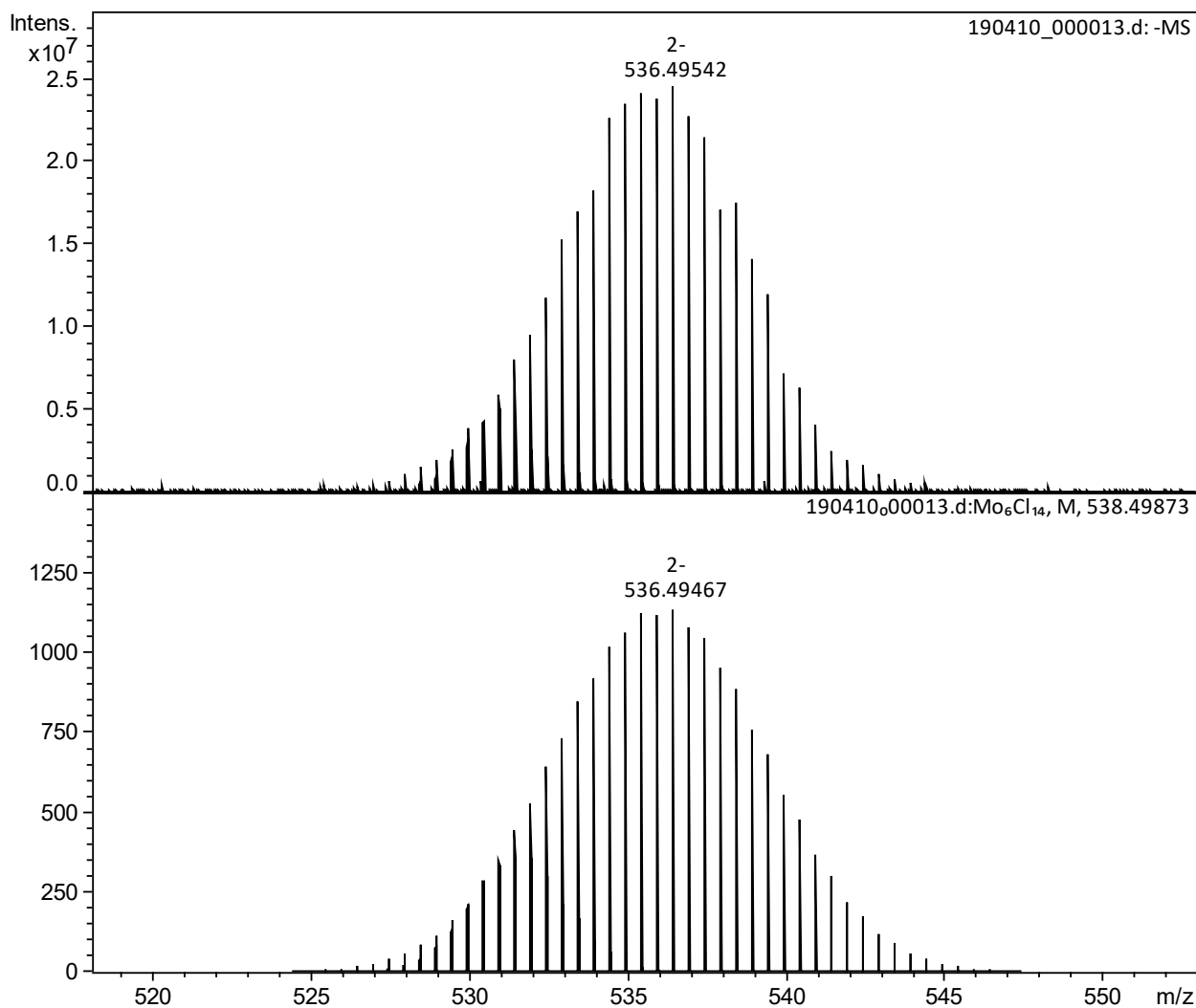


Figure 2-6 : Agrandissement du spectre ESI(-)-UHR-MS ($R = 120\ 000$) obtenu à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile, réalisé dans la gamme de m/z correspondant à l'ion dichargé (haut) ; massif isotopique théorique modélisé pour une résolution $R = 120\ 000$ et pour une formule élémentaire d'un ion dichargé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ (bas).

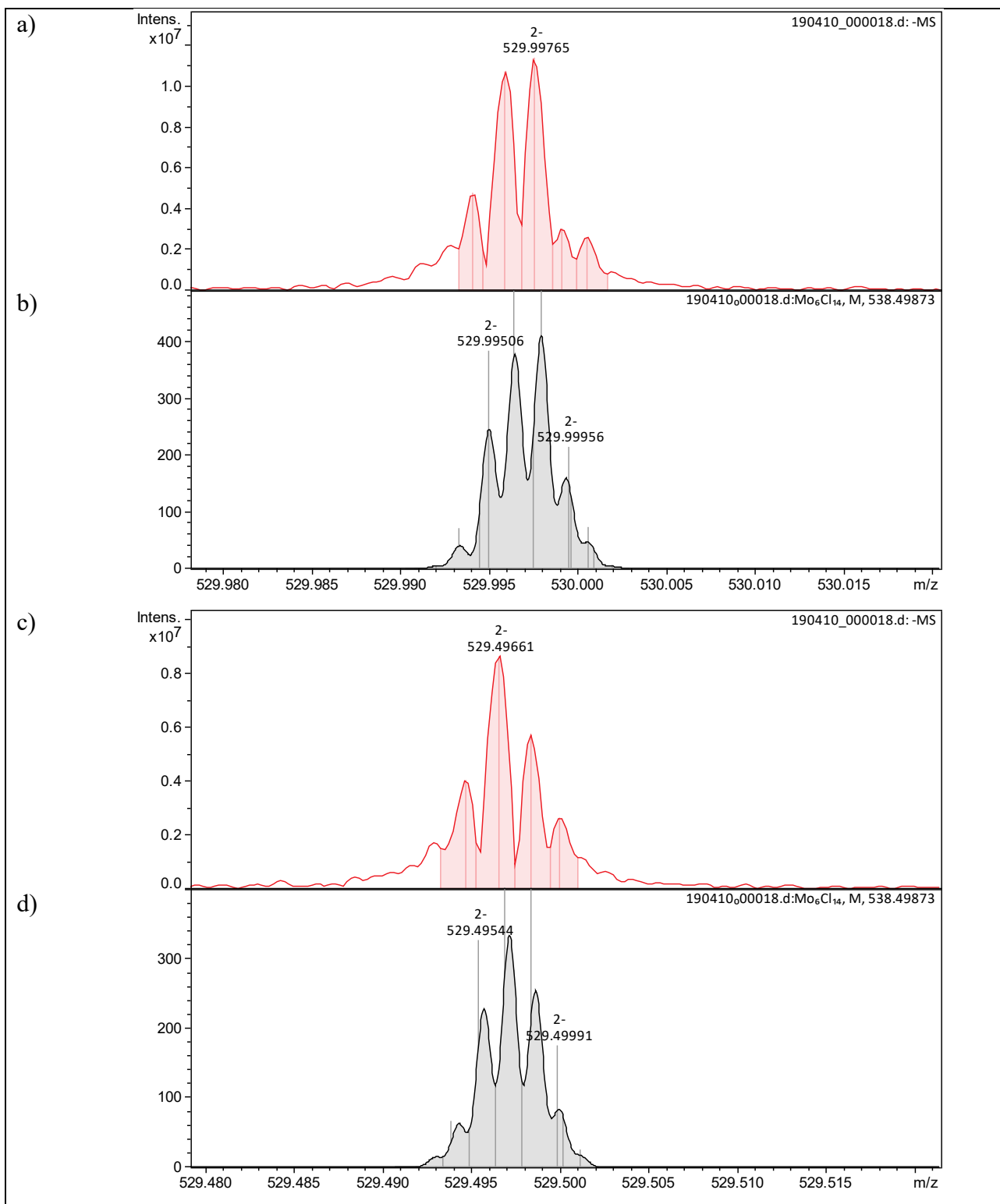


Figure 2-7 : a) et c) Agrandissements du spectre ESI(-)-UHR-MS ($R = 500\,000$) obtenu à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile, réalisés dans les gammes de m/z correspondant à deux pics du massif isotopique expérimental de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$; b) et d) contributions théoriques des isotopes des éléments chlore et molybdène dans la définition d'un pic de l'enveloppe isotopique modélisée à partir d'une composition élémentaire $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$.

L'enregistrement de spectres en Ultra Haute Résolution est évidemment une donnée analytique des plus intéressantes à obtenir. Cependant, ne disposant pas au laboratoire de spectromètres de masse de type FT-ICR, nous avons choisi de n'avoir recours à ce type d'instrumentation que dans la mesure où l'UHRMS était le seul moyen technique permettant d'obtenir un tel critère non ambigu d'identification. Dans ce contexte, le meilleur compromis a été de choisir d'effectuer les analyses de spectrométrie de masse au travers de l'utilisation du spectromètre de masse Xevo-G2 Xs Q-ToF qui propose deux gammes de pouvoir résolutif en fonction de la longueur du trajet des ions dans le tube de dérive. Il permet de disposer d'un type de résolution standard (mode sensitivity, $R = 20\ 000$) ou augmentée (mode résolution, $R = 30\ 000$).

Les spectres de masse Haute Résolution ($R = 30\ 000$) des composés à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ et $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ réalisés en ionisation électrospray négative dans l'acétonitrile, sont respectivement regroupés dans la Figure 2-8, la Figure 2-9 et la Figure 2-10. Ces spectres ont été obtenus avec des faibles valeurs de potentiel du cône de désolvatation ($\text{CV} = 20\ \text{V}$) dont l'influence sur la formation d'ions produits en ESI a été décrite théoriquement dans le Chapitre 1.

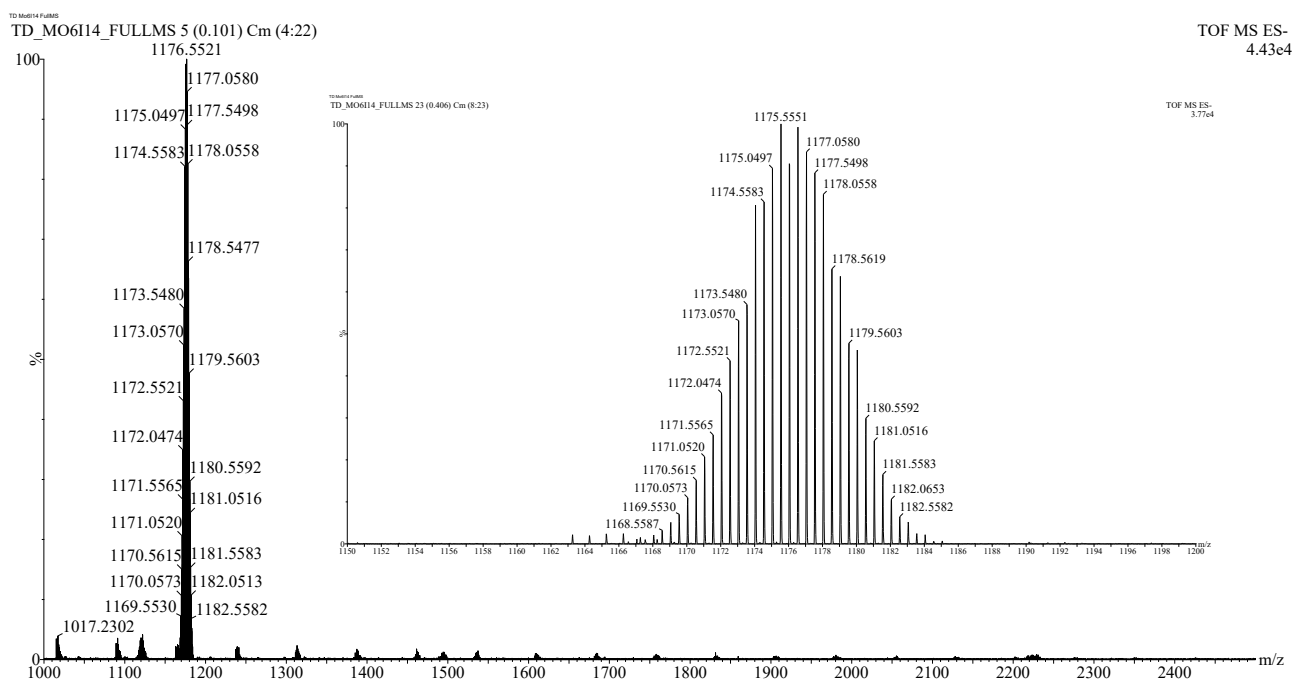


Figure 2-8 : Spectre ESI(-)-HR-MS ($R = 30\ 000$) obtenu à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile et son agrandissement dans les gammes de m/z correspondant à deux pics du massif isotopique expérimental de l'ion $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$.

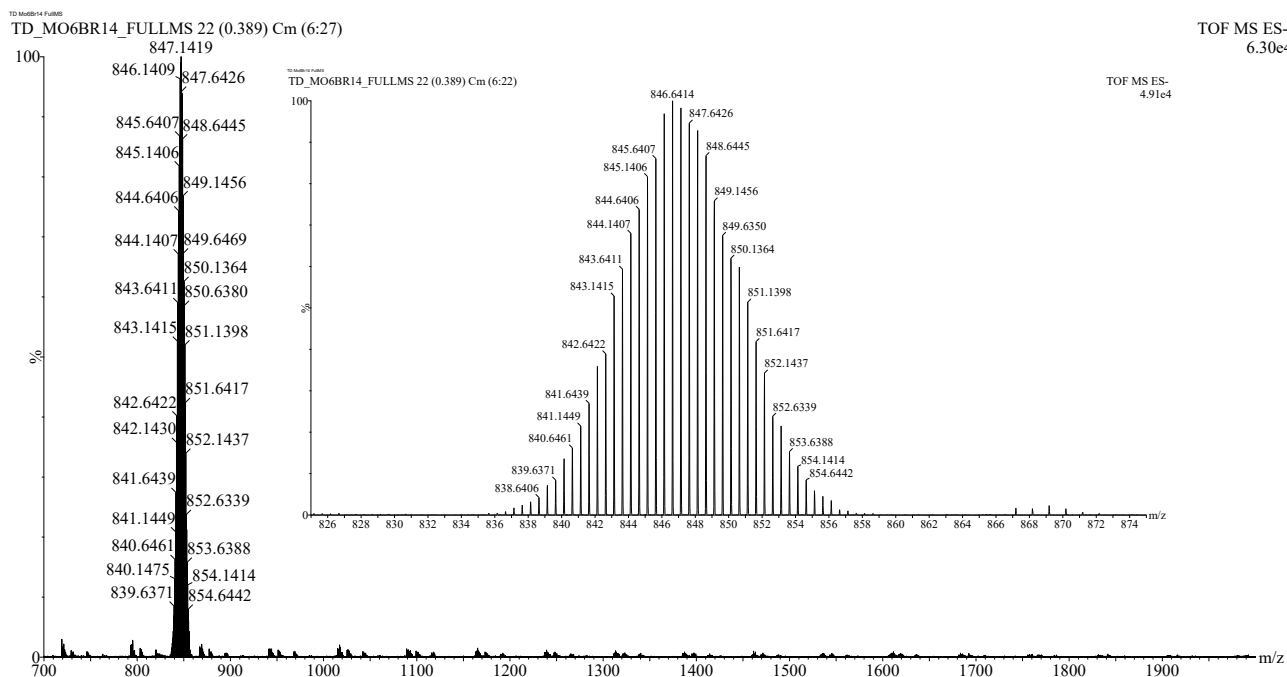


Figure 2-9 : Spectre ESI(-)-HR-MS ($R = 30\ 000$) obtenu à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile et son agrandissement dans les gammes de m/z correspondant à deux pics du massif isotopique expérimental de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$.

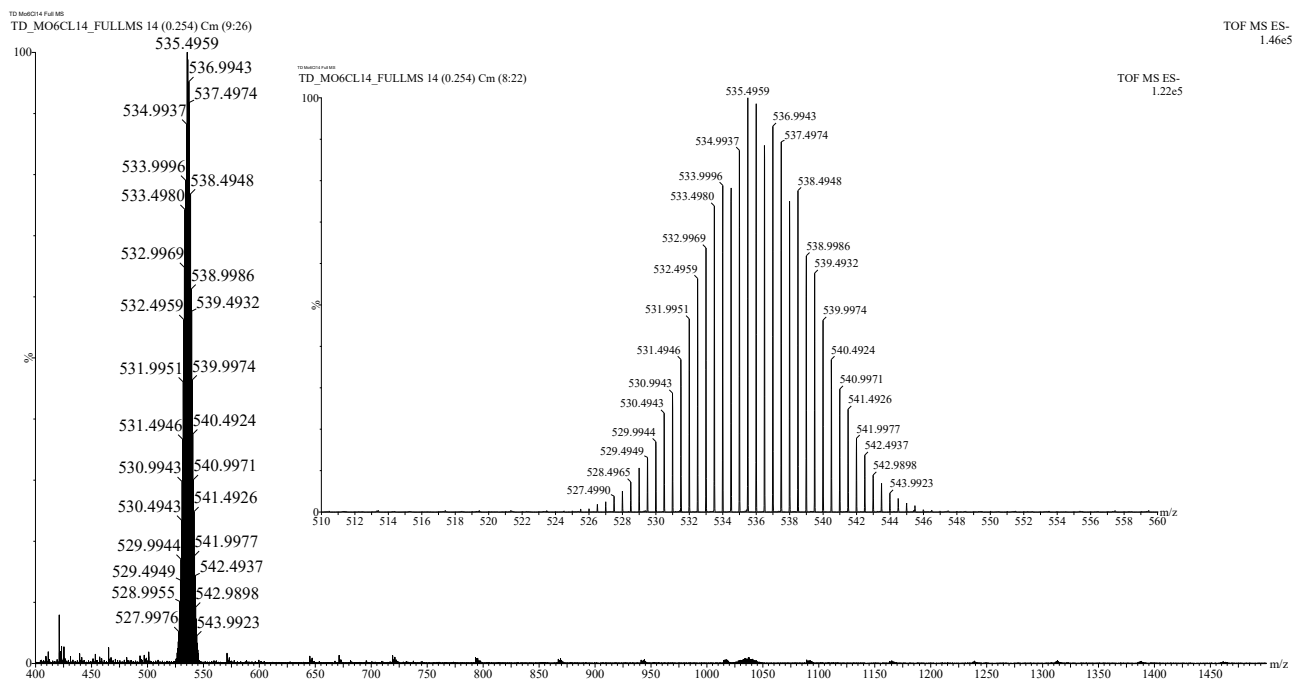


Figure 2-10 : Spectre ESI(-)-HR-MS ($R = 30\ 000$) obtenu à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile et son agrandissement dans les gammes de m/z correspondant à deux pics du massif isotopique expérimental de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$.

La comparaison des massifs isotopiques expérimentaux avec les distributions isotopiques modélisées à partir des formules élémentaires des ions dichargés caractéristiques de leur composition, confirment l'identification des composés à cluster analysés au travers de l'observation du motif à cluster associé. On remarquera que ces résultats analytiques mettent également en évidence les faibles intensités relatives pour les ions monochargés $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)$, mesurées respectivement autour des valeurs m/z 2485, 1827 et 1205. La méthode d'ionisation electrospray en mode négatif conduit donc à la séparation des deux contre-cations césium du composé à cluster pour produire en solution et émettre en phase gazeuse les motifs à clusters dichargés.

2. Comportement intrinsèque des motifs à clusters à 24 électrons

Une telle étude peut être initiée dans le but initial d'apporter un critère additionnel de reconnaissance. Deux types d'expériences peuvent être réalisés. La plus simple, *a priori*, mais la moins spécifique, *in fine*, consiste à réaliser une activation de tous les ions produits dans la source, en augmentant la tension du cône de désolvatation (CV) qui participe à délimiter la zone à pression intermédiaire séparant la source à pression atmosphérique des éléments de l'analyseur maintenus sous un vide poussé (10^{-7} mbar). Les résultats de ces expériences dites de « in-source CID » (*Collision Induced Dissociation*) réalisées à partir des composés à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisés dans l'acétonitrile, sont regroupés dans la Figure 2-11.

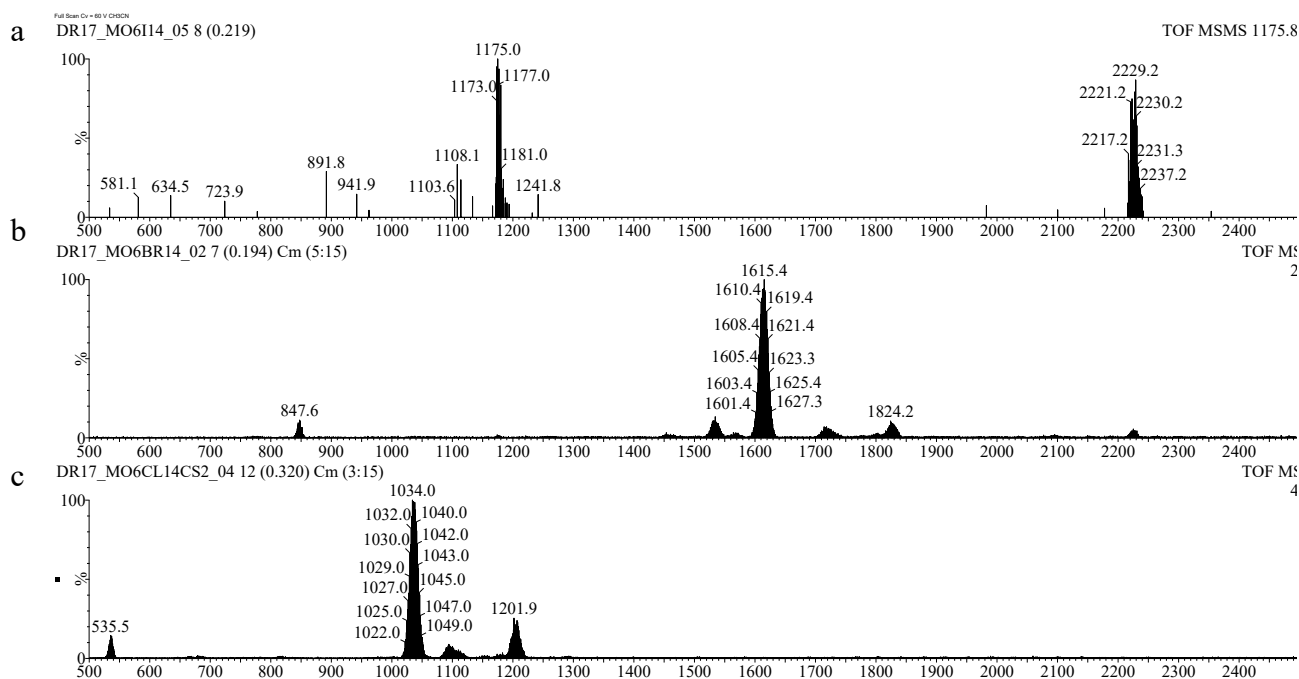


Figure 2-11 : Spectre ESI(-)HRMS ($R = 20\ 000$) dans l'acétonitrile réalisés à des valeurs de potentiel de cône de désolvatation $CV = 60$ V pour **a**) le composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$, **b**) le composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ et **c**) le composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$

Les spectres de masse de la Figure 2-11 enregistrés à la valeur $CV = 60$ V, indiquent que les

apparitions des massifs isotopiques centrés sur les valeurs de m/z 2229, m/z 1615 et m/z 1034 sont liées à la disparition des ions dichargés correspondants $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ qui étaient majoritaires à faible potentiel de cône telles que l'indiquent la Figure 2-8, la Figure 2-9 et la Figure 2-10. Les massifs isotopiques centrés autour des valeurs m/z 2229, m/z 1615 et m/z 1034, correspondent respectivement aux ions monochargés $[\text{Mo}_6\text{I}_{13}]^-$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}]^-$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$. D'autres massifs isotopiques apparaissent lorsque les spectres de la Figure 2-11 sont comparés à ceux des Figures 2-8, 2-9 et 2-10. Il s'agit des ions monochargés $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)$ (m/z 1824), $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Na}^+)$ (m/z 1715) dans le cas de la Figure 2-11b et des ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)$ (m/z 1201) et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Na}^+)$ (m/z 1100) dans le cas de la Figure 2-11c. Leur présence sur ces spectres, indiquent que les fortes valeurs de potentiel de cône, participent à la désolvatation des espèces de plus haute masse, telles que les adduits d'ions sodium ou césium avec les motifs à cluster dichargés. Un autre type d'expériences consiste à initier la perte d'un ligand par activation collisionnelle au sein de la cellule de collision quadripolaire segmentée (q) séparant le filtre ionique quadripolaire (Q) de l'analyseur à temps de vol (ToF). On nomme ce processus CID-MS-MS pour *Collision Induced Dissociation Mass Spectrometry Mass Spectrometry*. L'activation est ici sélective de l'ion choisi. Mais, dans ce contexte, seule une enveloppe isotopique sélectionnée par le quadripôle (Q) sera introduite dans la cellule de collision (q) pour y subir des réactions de dissociation induites par collisions avec le gaz cible (Ar). Les résultats de ces deux types d'expériences réalisées pour chacun des composés à cluster à une valeur identique d'énergie de collision $E_{\text{col}} = E_{\text{Lab}} = 16$ eV, sont illustrés dans la Figure 2-12.

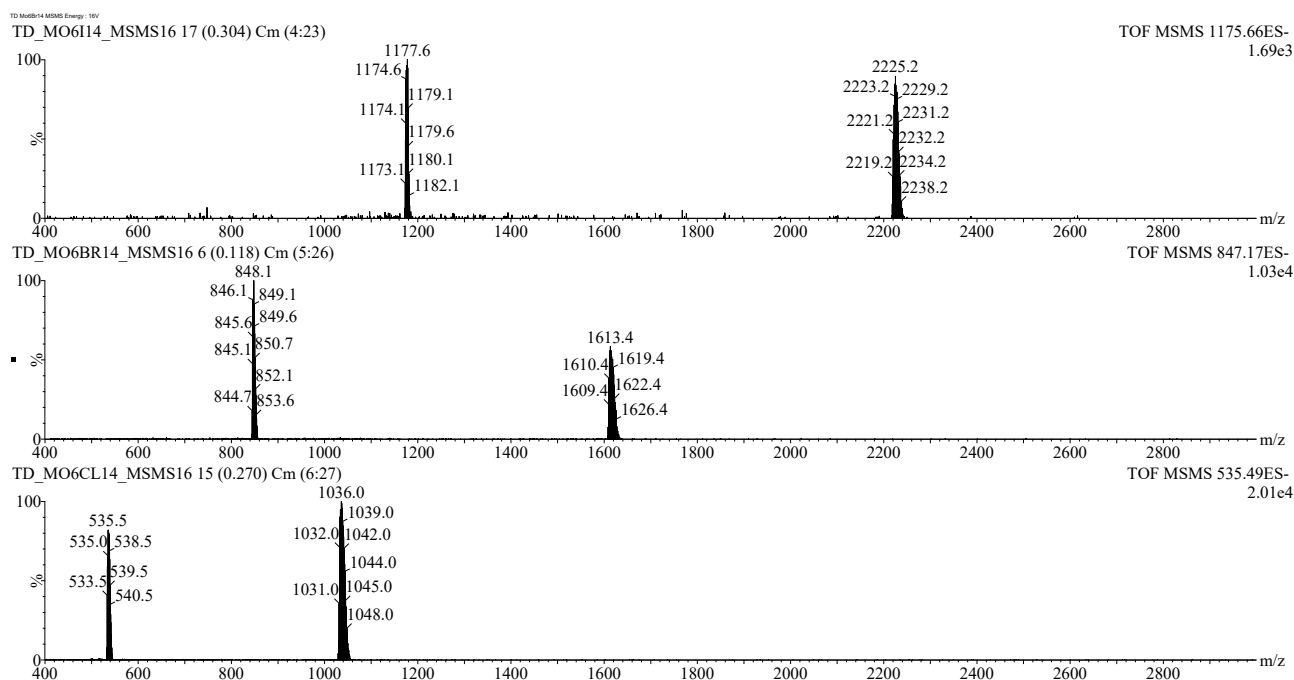


Figure 2-12 : Spectre ESI(-)-CID-HRMS-MS ($R = 30\ 000$) obtenu à partir de la sélection de l'enveloppe isotopique centrée autour **a)** de l'ion m/z 1175,66 de l'ion $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$, **b)** de l'ion m/z 847,17 de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ et **c)** de l'ion m/z 535,49 de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$.

Les spectres regroupés au sein de la Figure 2-12, montrent que dans chaque cas, le départ d'un ligand halogénure à partir de l'ion dichargé sélectionné, conduit à observer la formation d'un ion monochargé à 23 électrons, issu de la perte d'un halogénure. Dans la Figure 2-12a, l'ion monochargé produit après le départ d'un iodure, est de formule $[\text{Mo}_6\text{I}_{13}]^-$. Dans la Figure 2-12b, l'ion monochargé produit après le départ d'un bromure, est de formule $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}]^-$. Dans la Figure 2-12c, l'ion monochargé produit après le départ d'un chlorure, est de formule $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$. Ces réactions de dissociation sont successivement représentées dans le Schéma 2-2, le Schéma 2-3 et le Schéma 2-4. On notera que les ions fragments caractéristiques des seuls halogénures Cl^- , Br^- et I^- , ne sont pas observés sur les spectres de la Figure 2-12. Ceci est dû à la valeur minimale de rapport m/z choisie pour l'enregistrement et la représentation de spectres. Ces ions halogénures sont en effet produits, mais les valeurs informatives de leur rapport m/z et de leur intensité relative ne sont pas essentielles à relever, que ce soit pour l'identification des composés à cluster ou dans le cas des calculs de rendement de survie (*SY* pour *Survival Yield*) qui ont été évoqués dans le chapitre précédent. En effet, dans le cas d'un composé dichargé se dissociant en deux ions monochargés, seule la prise en compte de l'intensité d'un seul de ces deux ions produits est nécessaire au calcul de la valeur du *SY*. Rappelons que le rendement de survie des motifs à clusters dichargés se dissociant, est tel que :

$$SY = \frac{I_{[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}}}{I_{[\text{Mo}_6\text{X}_{13}]^-} + I_{[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}}} \text{ où } X = \text{I, Br ou Cl et } I_{[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}} \text{ et } I_{[\text{Mo}_6\text{X}_{13}]^-} \text{ sont les intensités relatives des ions}$$

relevées sur les spectres de masse CID-HRMS-MS.

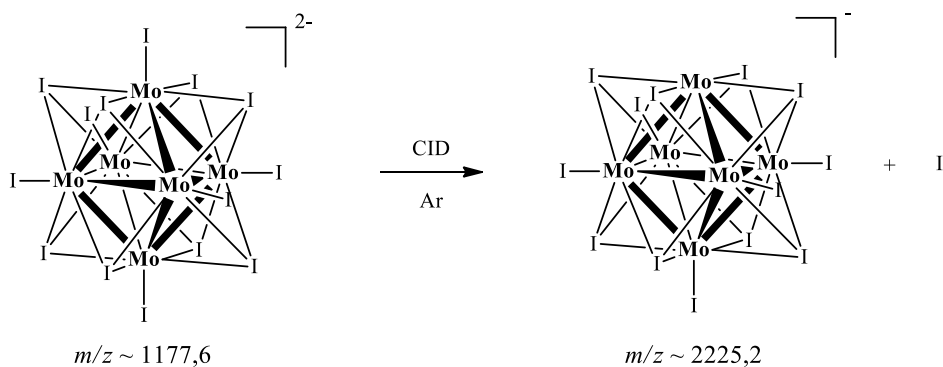


Schéma 2-2 : Réaction de dissociation en phase gazeuse de l'ion $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$

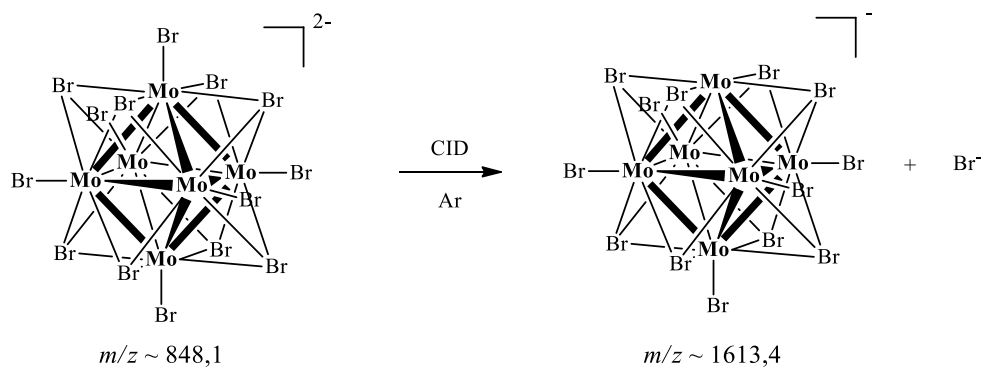


Schéma 2-3 : Réaction de dissociation en phase gazeuse de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$

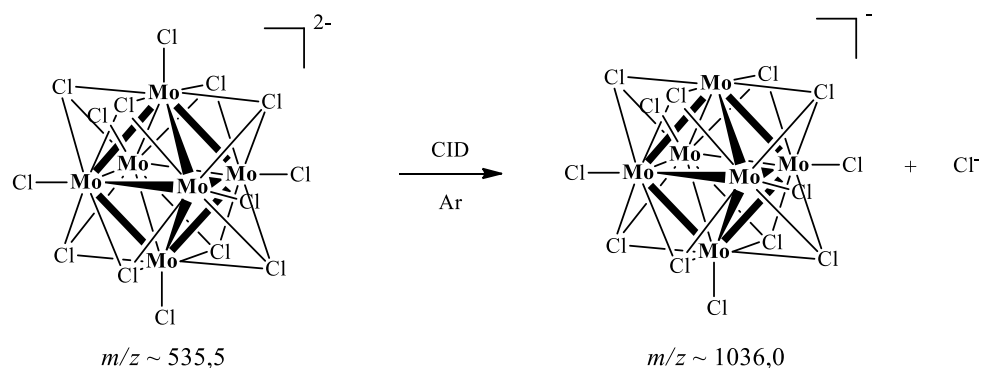


Schéma 2-4 : Réaction de dissociation en phase gazeuse de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$

Les courbes de rendement de survies SY (voir Figure 2-13) ont été tracées pour les trois motifs à clusters en fonction de la valeur de l'énergie au centre de la masse dont il a été précisé dans le chapitre précédent, qu'elle dépendait de l'énergie de collision ou du laboratoire et des masses des ions et du gaz cible telle que :

$$E_{\text{cm}} = E_{\text{Lab}} \cdot \frac{m_{\text{Ar}}}{m_{\text{Ar}} + m_{[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}}} = E_{\text{Col}} \cdot \frac{m_{\text{Ar}}}{m_{\text{Ar}} + m_{[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}}} \quad \text{X = I, Br ou Cl.}$$

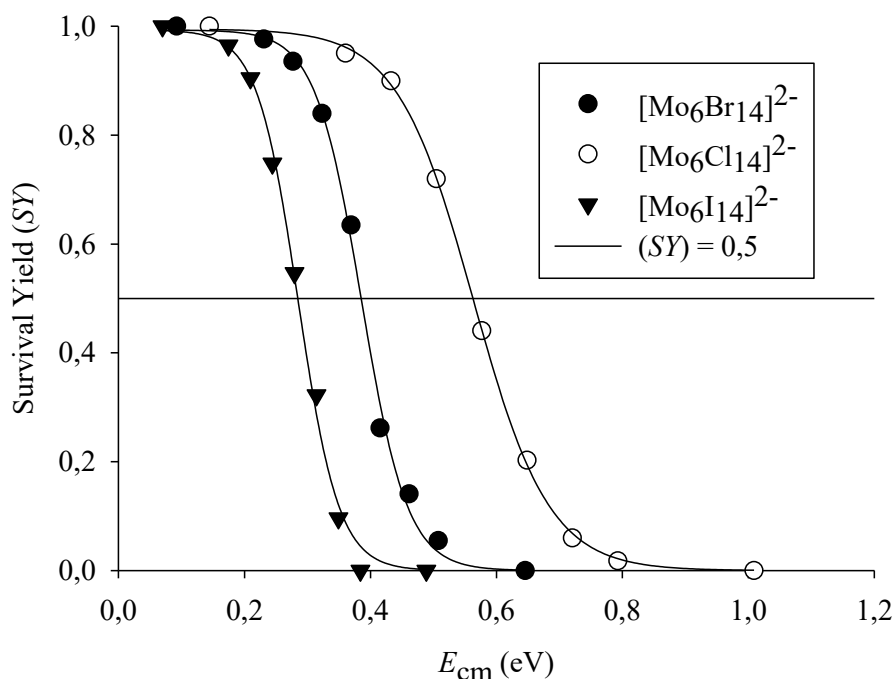


Figure 2-13 : Courbes de rendement de survie (SY pour *Survival Yield*) des motifs à cluster après dissociations induites par collisions du massif isotopique correspondant à l'ion dichargé. On notera que la ligne droite tracée sur le graphe représente la valeur $SY = 0,5$ ou $SY(50\%)$ quelle que soit l'énergie de collision.

D'après les courbes de la Figure 2-13, il apparaît que le point d'intersection de la ligne $SY(50\%)$ peut être considéré comme une grandeur pertinente pour évaluer les stabilités relatives des motifs à cluster sous activation collisionnelle et donc des énergies relatives des liaisons des ligands halogénures dans ces ions dichargés. D'après les données issues des courbes tracées en fonction des points de données obtenues, on peut évaluer des valeurs d'énergies dites à 50 % de survie telles que selon le motif à cluster étudié, $E_{cm}^{50\%}([Mo_6Cl_{14}]^{2-}) = 0,56$ eV ; $E_{cm}^{50\%}([Mo_6Br_{14}]^{2-}) = 0,49$ eV et $E_{cm}^{50\%}([Mo_6I_{14}]^{2-}) = 0,28$ eV. Cet ordre qui indique que le départ d'un ligand chlorure s'effectue avec une énergie au centre de la masse supérieure à celle d'un ligand bromure et d'un ligand iodure est à mettre en relation avec les résultats de calculs de chimie quantique utilisant la fonctionnelle de la densité (DFT) et reportés dans le Tableau 2-1.[°]

[°] Ces études ont été réalisées avec le Pr. Régis Gautier et Dr. Karine Costuas de l'Equipe « Chimie Théorique Inorganique » (CTI) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR-CNRS 6226) de Université de Rennes 1 et de l'ENSCR.

X	Mo ₆ X ₁₃ ⁻ (C _{4v}) + X ⁻ in Mo ₆ X ₁₄ ²⁻ (O _h)
Cl	-1,06
Br	-0,69
I	-0,40

Tableau 2-1 : Energies de liaison (eV) associées à la réaction d'association d'un halogénure X⁻ avec un motif à cluster Mo₆X₁₃⁻

Les valeurs reportées dans le Tableau 2-1, sont négatives car elles se rapportent à l'énergie d'association entre un halogénure X⁻ et un motif Mo₆X₁₃⁻, ce qui est l'opposé du processus de dissociation observé en spectrométrie de masse CID-MSMS. A ce sujet, on mentionnera que les calculs théoriques dont les résultats sont présentés ici, ont été effectués en explorant l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction de la distance de la liaison Mo-X considérée comme la coordonnée de la réaction : [Mo₆X₁₄]²⁻ → [Mo₆X₁₃]⁻ + X⁻, pour laquelle aucun état de transition n'a été associé à une répulsion de charge à faible distance quand le dianion [Mo₆X₁₄]²⁻ se dissocie en deux anions [Mo₆X₁₃]⁻ et X⁻ et qu'une relaxation en énergie est réalisée point par point au fur et à mesure de l'allongement de la liaison Mo-X. Ce comportement qui peut être considéré *a priori* comme assez étonnant, est à mettre en relation avec les données de la littérature concernant la stabilisation de complexes anion-anion par liaisons halogènes.^{24,25,26} Quoiqu'il en soit, ces résultats s'accordent avec les mesures de la spectrométrie de masse conduisant à élaborer les courbes SY vs E_{cm} et confirment l'ordre de stabilité des énergies de liaison Mo-X tel que : Mo-Cl > Mo-Br > Mo-I.

3. Comportement intrinsèque des motifs à clusters à 23 électrons

Il a été montré *supra* que les ions monochargés [Mo₆X₁₃]⁻ (ou X = Cl, Br ou I) dont la filiation à partir des ions dichargés [Mo₆X₁₄]²⁻ a été décrite précédemment en mode CID-MS-MS, sont également formés en source lorsque les valeurs de potentiel de cône de désolvatation augmentent. Dans un premier temps, les expériences CID-MS-MS des ions monochargés [Mo₆X₁₃]⁻ (ou X = Cl, Br ou I) ont été réalisées par l'intermédiaire du spectromètre de masse Waters Xevo-G2 Xs Q-ToF. Elles ont mises en évidence des pertes consécutives d'atomes d'halogènes, notamment à partir des structures [Mo₆Br₁₃]⁻ et [Mo₆Cl₁₃]⁻ lorsque l'énergie de collision est de 45 eV. Par contre, lorsque dans un deuxième temps, le même type d'expérience est réalisé pour l'ion [Mo₆Cl₁₃]⁻, à des plus faibles énergies de collision et par l'intermédiaire des spectromètres de masse QToF Ultima et Synapt-G2 Si, des résultats plus étonnants ont été observés. Les spectres de masse CID-MS-MS réalisés suite à la sélection du massif isotopique de l'ion monochargé [Mo₆Cl₁₃]⁻, centré autour de la valeur m/z 1036, montrent en effet la formation de l'ion dichargé [Mo₆Cl₁₄]²⁻ (voir la Figure 2-14 et la Figure 2-15).

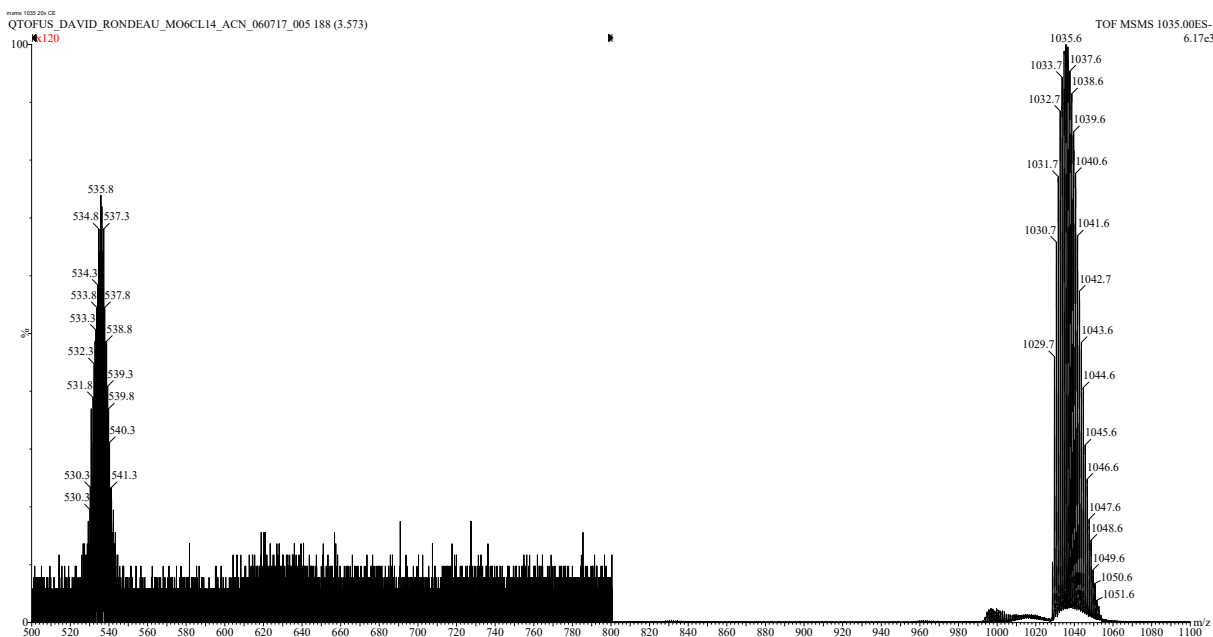


Figure 2-14 : Spectre ESI(-)-CID-MRMS-MS de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$, sélectionné dans une gamme de rapports m/z centrée autour de la valeur 1036 et réalisés à une énergie de collision de 30 eV par l'intermédiaire du spectromètre de masse Waters Ultima QToF (on notera l'amplification par multiplication par 120 de l'intensité du signal enregistré dans la gamme de $500 < m/z < 800$).

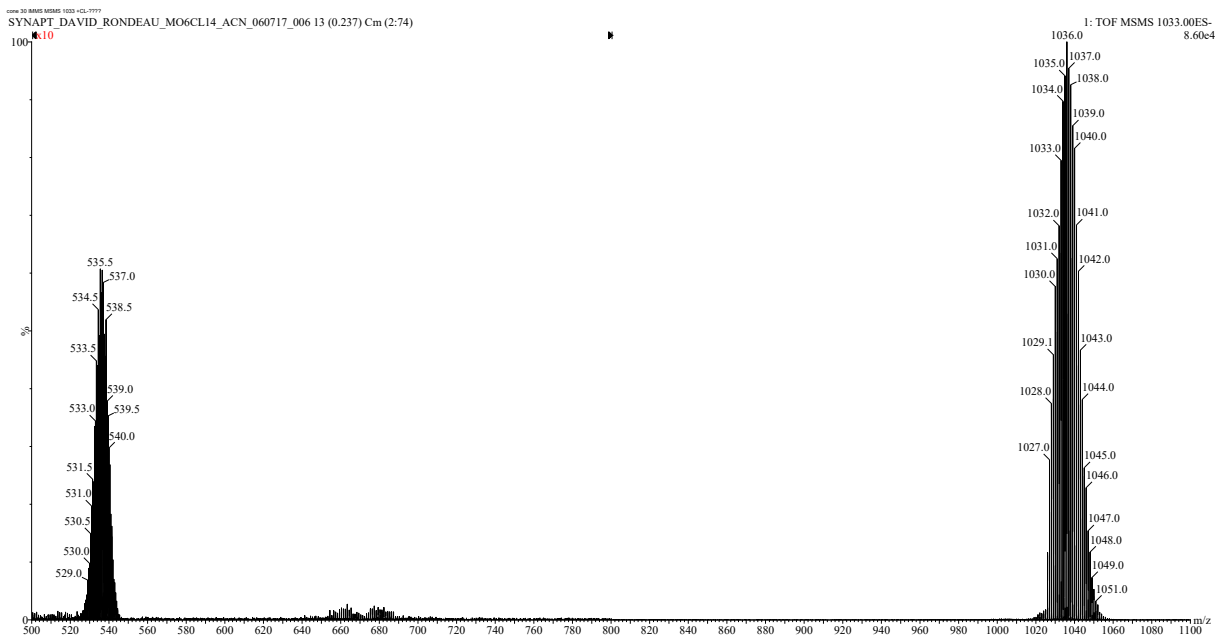


Figure 2-15 : Spectre ESI(-)-CID-HDMS-MS de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$, sélectionné dans une gamme de rapports m/z centrée autour de la valeur 1036 et réalisés à une énergie de collision de 30 eV par l'intermédiaire du spectromètre de masse Waters Synapt-G2 Si (on notera l'amplification par multiplication par 15 de l'intensité du signal enregistré dans la gamme de $500 < m/z < 800$).

La formation d'un ion dichargé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ à partir de l'activation sélective d'un ion monochargé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ est surprenante dans un spectromètre de masse à faisceau d'ions. Celle-ci implique en première approximation de prendre en compte une interaction entre deux espèces $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$, l'une cédant son ligand chlorure à l'autre. Or, dans le faisceau d'ions cheminant dans un tel analyseur de manière unidirectionnelle dans le sens source vers détecteur, une telle interaction n'est pas envisageable *a priori*.

Un mélange dans l'acétonitrile de composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}](\text{Cs})_2$ et de bromure de césium a été préparé et analysé avec le spectromètre de masse Waters Synapt-G2 Si. Le spectre de masse ESI(-)-HD-MS ($R = 45\ 000$) annoté de la Figure 2-16, montre que les enveloppes isotopiques attribuées à des ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ et $[\text{Br}_6\text{Cs}_4\text{K}]^-$ issus de la solution électrosprayée dans l'acétonitrile, se recouvrent dans la même gamme de rapport m/z , c'est-à-dire entre les valeurs 1010 et 1070.

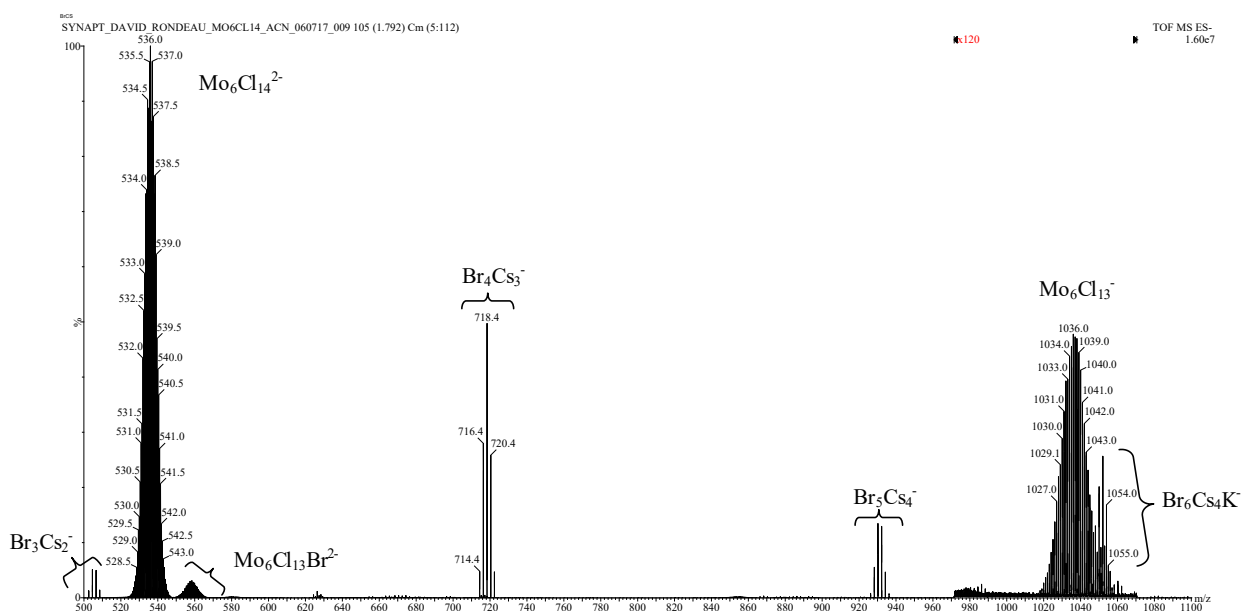


Figure 2-16 : Spectre ESI(-)-HDMS d'une solution d'un mélange du composé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}](\text{Cs})_2$ et du bromure de césium dans l'acétonitrile, réalisé par l'intermédiaire du spectromètre de masse Waters Synapt-G2 Si (on notera l'amplification par multiplication par 120 de l'intensité du signal enregistré dans la gamme de $970 < m/z < 1070$).

Une expérience de type CID-HDMS-MS a pu être réalisée à partir de la sélection des ions appartenant à la gamme de rapports m/z englobant les deux motifs isotopiques des ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ et $[\text{Br}_6\text{Cs}_4\text{K}]^-$. Le spectre CID-HDMS-MS annoté de la Figure 2-17 montre que parmi les ions produits au cours de l'activation collisionnelle, on observe d'une part, la production de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ comme précédemment et d'autre part, l'apparition d'un massif isotopique correspondant à une espèce $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}\text{Br}]^{2-}$. La formation de cette dernière ne peut s'envisager qu'au travers d'une réaction bimoléculaire entre les deux entités $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ et $[\text{Br}_6\text{Cs}_4\text{K}]^-$, présentes dans le faisceau d'ions

sélectionnés, telle que décrite dans le Schéma 2-5. Ce qui suggère une interaction probable de ces espèces dans la cellule de collision de l'analyseur.

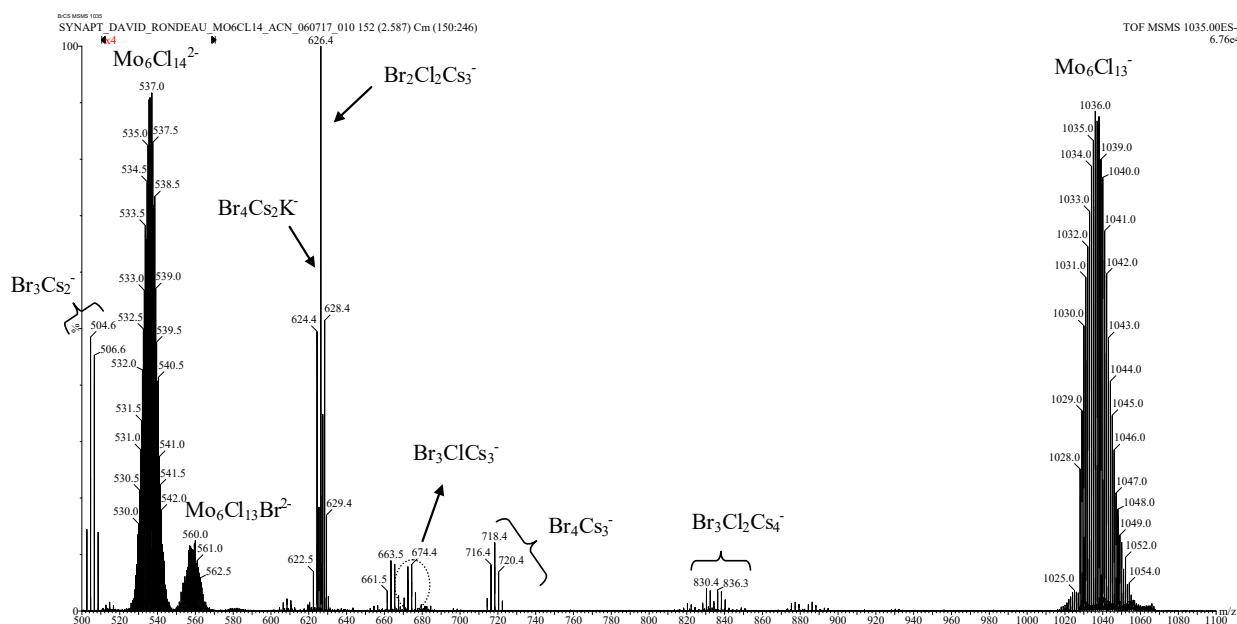


Figure 2-17 : Spectre ESI(-)-CID-HDMS-MS d'un faisceau d'ions regroupant les ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$, et $[\text{Br}_6\text{Cs}_4\text{K}]^-$, sélectionnés dans une gamme de rapports m/z centrée autour de la valeur 1036 et réalisés à une énergie de collision de 30 eV par l'intermédiaire du spectromètre de masse Waters Synapt-G2 Si (on notera l'amplification par multiplication par 4 de l'intensité du signal enregistré dans la gamme de m/z 520 à 570).

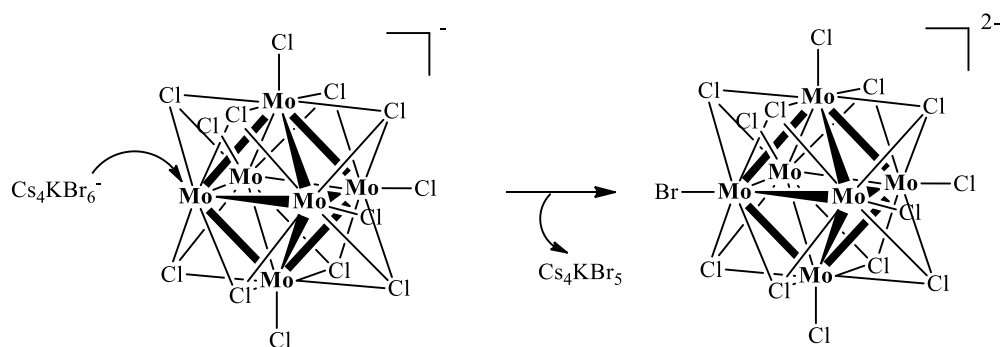


Schéma 2-5 : Mécanisme d'une réaction anion-anion entre les ions $[\text{Br}_3\text{ClCs}_3]^-$ et $[\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Cs}_3]^-$

Ces échanges d'anions chlorure et bromure entre ces deux espèces sont confirmées par les productions concomitantes des ions $[\text{Br}_3\text{Cl}_2\text{Cs}_4]^-$, $[\text{Br}_3\text{ClCs}_3]^-$ et $[\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{Cs}_3]^-$ (voir Figure 2-17). L'apparition de cet ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}\text{Br}]^{2-}$, permet ainsi de confirmer l'origine de la régénération de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ à partir de la sélection de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$, selon un processus réactionnel décrit dans le Schéma 2-6.

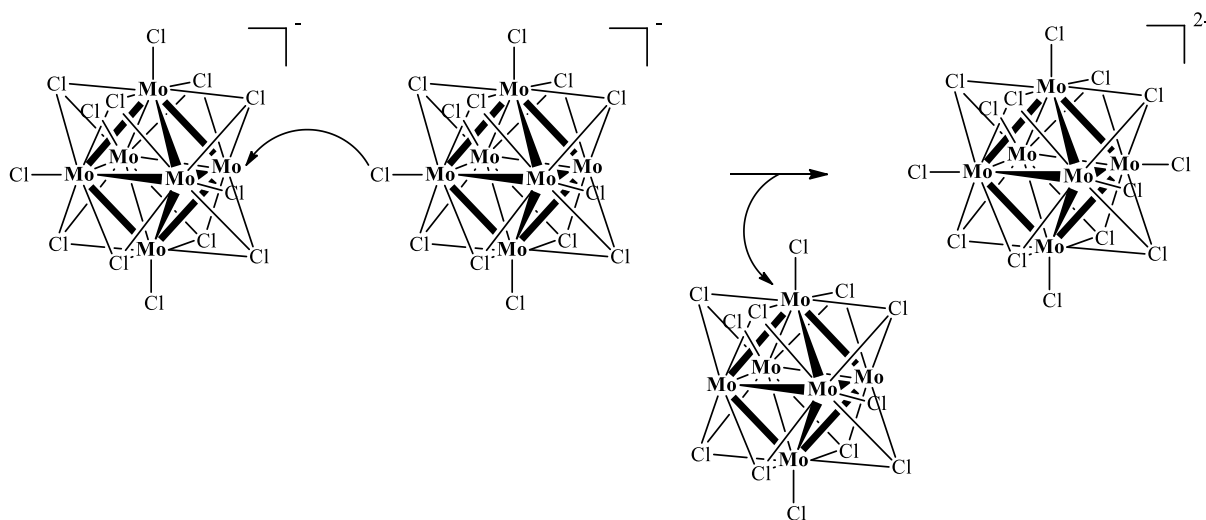


Schéma 2-6 : Mécanisme de la réaction anion-anion entre deux ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ présents au sein d'un même faisceau d'ions sélectionnés et formant un ion dichargé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ après activation collisionnelle

Les réactions bimoléculaires de type ion/molécule en phase gazeuse sont souvent observées en spectrométrie de masse que ce soit au cours d'une activation collisionnelle dans des systèmes à faisceau d'ions ou à l'intérieur des analyseurs dits à pièges d'ions dans lesquels les espèces sont stockées avant d'être éjectées vers le détecteur du spectromètre de masse. Mais dans le cas des réactions ion/molécules, c'est un composé neutre dipolaire qui réagit avec un ion présent.^{27,28,29} La possibilité de réaliser des réactions ion/ion a aussi été décrite dans la littérature, mais dans ce cas, ce sont des réactifs de polarités opposées, c'est-à-dire cation/anion qui sont impliqués dans ces processus.^{30,31,32,33,34,35,36,37} Dans le cas présent, il n'est pas concevable d'interpréter un tel comportement en considérant une réaction anion/anion entre des espèces chargées présentes dans un faisceau d'ions traversant une cellule de collision qui serait mise en évidence. L'interaction a pourtant été confirmée grâce à l'utilisation de la mobilité ionique disponible dans le spectromètre de masse Waters Synapt-G2 Si, car l'égalité des temps de dérive entre les précurseurs $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ pénétrant dans la cellule de collision et les ions survivants sortant de cette zone d'activation, a été confirmée. Cette égalité de temps de dérive exclue également l'hypothèse de la présence à l'entrée de la cellule de collision, d'une espèce ionique dichargée formée d'un adduit entre une espèce neutre $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ et un dianion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. La fragmentation de cet adduit pouvait être en effet envisageable pour expliquer les résultats reportés dans les spectres de la Figure 2-14 et de la Figure 2-15, selon une réaction ion/molécule unimoléculaire se produisant au sein de l'adduit et que l'on pourrait écrire telle que : $\{[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}] [\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}\} \rightarrow 2 [\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$. La présence d'un dimère tétrachargé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_2^{4-}$, formé avant l'entrée dans la cellule de collision n'est pas non plus retenue comme hypothèse car les temps de dérive avant et après la zone de collision seraient différents, ce qui n'est pas le cas ici.

L'hypothèse d'une réaction ion/molécule de type bimoléculaire prenant place au cœur de la cellule de collision entre l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ focalisé au centre du dispositif et un neutre $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ peut être proposée. Ce dernier serait préalablement formé par le départ d'un anion Cl^- d'un autre précurseur $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$. Ce neutre $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ interagirait ensuite sans barrière coulombienne, avec un ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$, pour conduire l'ion dichargé $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ par échange d'un Cl^- . Cependant, dans ce cas, il faudrait envisager que le composé neutre soit relativement volumineux pour conduire à une valeur de section efficace de collision adaptée au processus réactionnel envisagé. Les mesures de distance entre atomes les plus externes des motifs à cluster ont pu être réalisées à partir des structures des dianions minimisées en énergie par modélisation moléculaire. Cette distance est de 8 Å entre halogènes apicaux quel que soit le motif à cluster. En prenant en compte les valeurs des rayons de van der Waals des anions Cl^- (1,75 Å), Br^- (1,85 Å) et I^- (1,98 Å) et de l'argon comme gaz de collision (1,88 Å), il est possible d'évaluer les valeurs de CCS (CCS pour *Collision Cross Section*). En considérant l'expression : $\text{CCS} = \pi (r_A + r_G)^2$ où est r_A le rayon de l'anion et r_G celui de l'argon, ces valeurs de CCS sont alors respectivement de 183 Å², 188 Å² et 194 Å² pour les motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$. Elles sont de l'ordre de grandeur des anions de petites molécules organiques et laissent présager des très faibles valeurs de CCS pour les neutres Mo_6X_{12} (ou $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) correspondant. Mentionnons que des essais de mesures de CCS ont été envisagés pour les anions dichargés $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, en utilisant la mobilité ionique disponible sur le Synapt-G2 Xs. Mais ces mesures n'ont pas permis d'obtenir de valeurs de CCS, car ces ions ne pouvaient s'intégrer dans la gamme de valeurs disponibles avec les plus petits anions de référence utilisés pour la calibration de l'expérience. Ceci tend à confirmer le très faible volume des motifs à clusters calculé et donc des neutres correspondant, infirmant ainsi l'hypothèse formulée d'une réaction ion/molécule entre des espèces volumineuses $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}]$ pour la production du dianion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. D'ailleurs, si cette dernière réaction était envisagée, il serait nécessaire de concevoir la formation d'un autre produit de réaction de type cationique $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{11}]^+$, qui lui, contribuerait à la réaction opposée par interaction cation/anion.

Le transfert d'un ligand chlorure par interaction entre deux anions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ doit donc s'envisager en l'absence de répulsion coulombienne défavorable. Or, si on explore la réactivité intrinsèque du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ modélisée par calcul de chimie quantique, on notera l'absence d'état de transition le long de la coordonnée de la réaction liée à l'allongement de la liaison entre un chlorure apical et le reste du motif à cluster qui devient monochargé. Ceci traduit l'absence d'une barrière coulombienne lors de la séparation des deux anions. En vertu du principe d'un retour réactionnel inverse le long de la coordonnée de la réaction, il est donc envisageable que l'interaction d'un anion chlorure avec un anion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ se produise en l'absence d'état de transition qui serait à imputer

aux répulsions coulombiennes. Rappelons d'une part, que l'organisation à l'état solide des composés à cluster a été décrite comme étant favorisée par les interactions des ligands de ces motifs.^{25,26,24} D'autre part, il nous apparaît important de souligner ici que de récentes études théoriques réalisées à partir de motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8\text{X}^a_6]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{X}^i_8\text{X}^a_5]^-$ (avec $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$ ou Cl), ont montré que la cartographie d'iso-densité du potentiel électrostatique, révèle que celui-ci n'est pas homogène, présentant même une alternance de potentiel positif et négatif au sein des édifices. La région la plus négative est située autour des ligands apicaux X , elle est environ deux fois plus intense pour les dianions. Des potentiels électrostatiques fortement positifs de valeurs proches sont trouvés pour la série étudiée, au voisinage de l'atome de molybdène qui n'est plus lié à son ligand apical.^f Ces résultats qui sont en accord avec les données récentes de la littérature,^{24,25,26} suggèrent donc que le processus bimoléculaire qui est évoqué ici, est lié à la polarisation de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ dont le centre qui peut être décrit comme « électropositif » peut interagir avec un anion chlorure. Un tel processus bimoléculaire peut certes trouver un terrain expérimental favorable à son élaboration lorsqu'un spectromètre de masse à piégeage d'ions est utilisé. Mais, il ne peut, dans le cadre d'une activation collisionnelle réalisée dans un dispositif à faisceau d'ions comme le Waters Ultima QToF ou le Waters Synpat-G2 Si, être appréhendé qu'au travers des études précédemment reportées dans la littérature sur les trajectoires d'ions dans des cellules quadripolaires à haute pression. Les modélisations de ces trajectoires montreraient que le processus de thermalisation subit par le faisceau d'ions au cœur de la cellule de collision, conduirait du fait de l'absence d'accélération dans cette région (puisque l'accélération des ions se produit avant l'entrée dans la cellule), à une sortie des ions gouvernée aussi par des répulsions électrostatiques dues aux flux d'ions arrivant à l'entrée de la cellule.^{38,39} Enfin, on précisera que les ions monochargés des motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ sont les seuls à présenter ce type de comportement lors des analyses en CID-MS-MS. En effet, les mêmes études réalisées à partir des anions $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}]^-$ et $[\text{Mo}_6\text{I}_{13}]^-$, n'ont pas révélées la régénération des dianions correspondant.

La réactivité entre deux anions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ produisant un ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ par échange de ligand est ici un résultat tout à fait original. Il semble se positionner à l'encontre de deux paradigmes communément acceptés concernant d'une part, l'impossibilité d'interactions entre ions présents dans un faisceau ionique unidirectionnel et d'autre part, la prise en compte du facteur défavorable d'une répulsion coulombienne dans une réaction de ce type.

^f Communication personnelle de la Dr. Karine Costuas de l'Equipe « Chimie Théorique Inorganique » (CTI) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR – UMR-CNRS 6226) de Université de Rennes 1.

V. Spectrométrie de masse en ionisation electrospray négative dans le méthanol des clusters d'halogénures de molybdène(II)

Lorsque le solvant utilisé pour les analyses ESI(-)-MS est le méthanol au lieu de l'acétonitrile, des modifications sont observées sur les spectres de masse enregistrés. Elles sont observées au travers des spectres de la Figure 2-18 pour le composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ et de la Figure 2-19 pour le composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$. On notera qu'aucune différence n'est observée entre les spectres réalisés dans le méthanol et l'acétonitrile pour le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$.

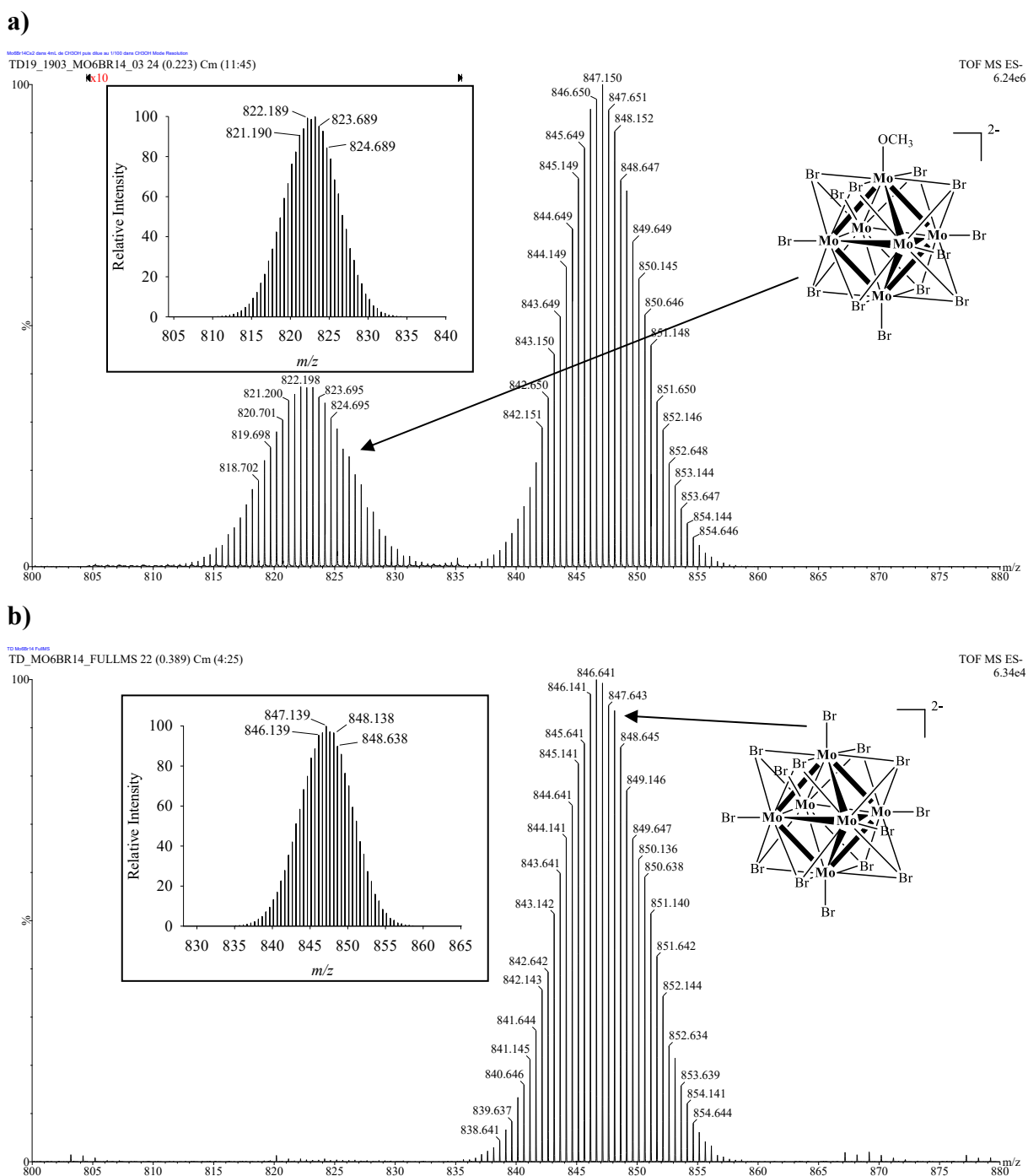


Figure 2-18 : Comparaison des spectres ESI(-)-HR-MS ($R = 30\,000$) obtenus à partir de l'analyse

d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans le méthanol (spectre **a**) et dans l'acétonitrile (spectre **b**). Les insertions dans les spectres correspondent aux massifs isotopiques théoriques modélisés à partir de la composition élémentaire d'un ion dichargé $\text{Mo}_6\text{Br}_{13}\text{OCH}_3$ (spectre **a**) et d'un ion dichargé $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ (spectre **b**).

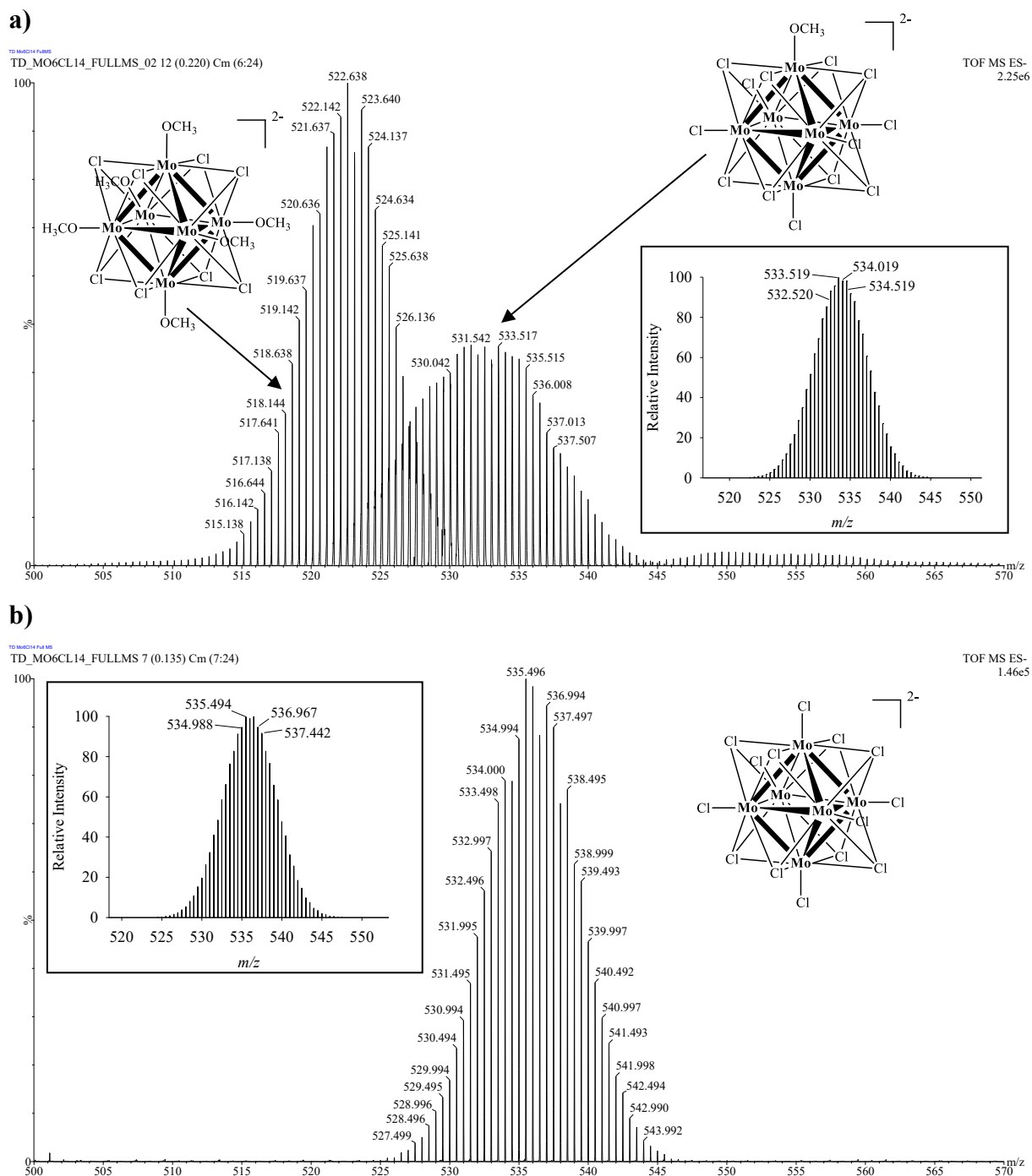


Figure 2-19 : Comparaison des spectres ESI(-)-HR-MS ($R = 30\ 000$) obtenus à partir de l'analyse d'une solution du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans le méthanol (spectre **a**) et dans l'acétonitrile (spectre **b**). Les insertions dans les spectres correspondent aux massifs isotopiques théoriques modélisés à partir de la composition élémentaire d'un ion dichargé $\text{Mo}_6\text{Br}_{13}\text{OCH}_3$ (spectre **a**) et d'un ion dichargé $\text{Mo}_6\text{Br}_{14}$ (spectre **b**).

isotopiques théoriques modélisés à partir de la composition élémentaire d'un ion dichargé $\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}\text{OCH}_3$ (spectre **a**) et d'un ion dichargé $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$ (spectre **b**).

Les spectres reportés dans la Figure 2-18 montrent clairement que le massif isotopique supplémentaire observé quand le méthanol est utilisé comme solvant, est celui d'un ion dichargé. Sa composition élémentaire associée à la conservation de l'état de charge permet de proposer que cet ion est produit par une réaction d'échange entre un ligand bromure (Br^-) et un anion méthanoate (CH_3O^-), telle que décrit dans le Schéma 2-7.

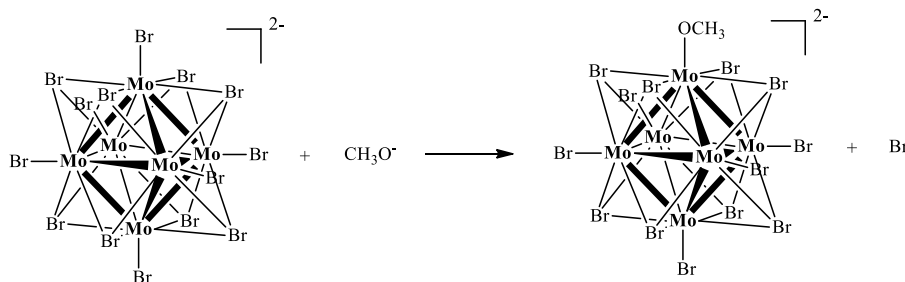


Schéma 2-7 : Réaction de formation d'un ion dichargé $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{OCH}_3)]^{2-}$ à partir d'un composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$, « électrosprayé » dans une solution de méthanol

Une telle spectrométrie de masse dite « electrospray réactive », peut également être envisagée dans le cas du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$, lorsque l'on compare les spectres **a** et **b** de la Figure 2-19. Dans le spectre **a** de la Figure 2-19, des massifs isotopiques supplémentaires sont en effet observés à côté de celui du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. Ainsi que l'illustrent les structures décrites dans la figure, la formation d'ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14-n}(\text{OCH}_3)_n]^{2-}$ avec $1 \leq n \leq 6$ est envisageable en première approximation telle que décrite dans le Schéma 2-8. Mais dans ce cas, parce que les différences de masse nominales des ligands échangés sont faibles au regard de celle du cluster, les massifs isotopiques se superposent.

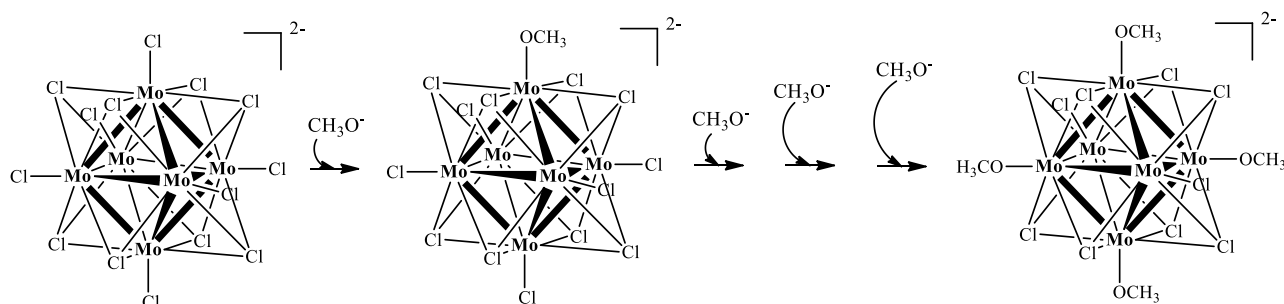


Schéma 2-8 : Réactions de formation des ions dichargés $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14-n}(\text{OCH}_3)_n]^{2-}$ avec $1 \leq n \leq 4$ à partir d'un composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$, « électrosprayé » dans une solution de méthanol

Pour confirmer cette réactivité lorsque le spectre ESI(-)-HRMS est réalisé dans le méthanol, des

analyses en spectrométrie de masse ultra haute résolution ont été effectuées afin de pouvoir mieux distinguer ces différentes populations de signaux. Les résultats sont reportés dans la Figure 2-20. Ils confirment que plusieurs réactions d'échanges entre ligands chlorure et anions méthanoate générés *in situ*, se produisent pour les motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, puisque les pics des massifs isotopiques sont clairement identifiés grâce à la résolution des signaux obtenus avec l'analyseur ICR. Les spectres réalisés dans le méthanol en fonction du temps d'infusion dans le capillaire electrospray (voir Figure 2-21), montrent aussi que ces réactions d'échanges sont consécutives puisque le « degré de substitution » augmente avec le temps de séjour dans le capillaire. On peut estimer que seulement quelques minutes séparent le spectre **d** de la Figure 2-20 du spectre **c** de la Figure 2-21 et que le spectre **d** de la Figure 2-21 a été obtenue après une vingtaine de minutes de temps de séjour dans le capillaire d'introduction ESI. Il apparait alors que durant cette période, l'intensité du signal lié à l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ a diminué alors que celles des pics liés aux formes $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}(\text{OCH}_3)]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{11}(\text{OCH}_3)_3]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}(\text{OCH}_3)_4]^{2-}$ augmentaient dans le même temps.

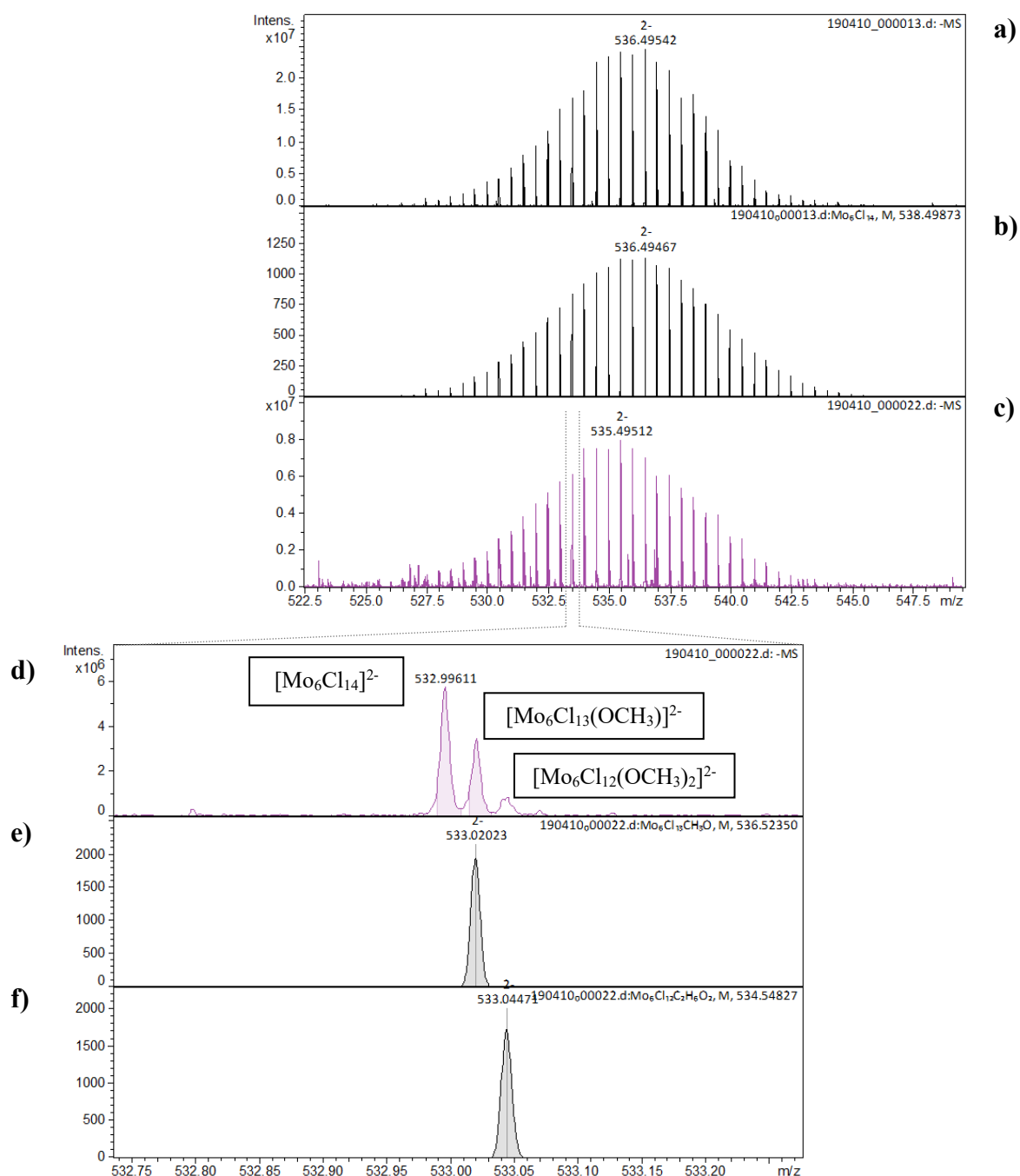


Figure 2-20 : Spectres ESI(-)-UHR-MS ($R_{FWHM} = 200\ 000$) du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ conduisant à observer **a)** le massif isotopique expérimental de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ obtenu avec l'acétonitrile comme solvant, **b)** la distribution isotopique théorique d'un ion dichargé de composition élémentaire $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, **c)** la superposition des signaux correspondants à deux massifs isotopiques avec le méthanol comme solvant et **d)** un agrandissement d'une région du spectre expérimental entre les valeurs m/z 532,75 et 533,20 conduisant à comparer un pic de la distribution isotopique théorique caractéristique d'espèces dichargées de composition élémentaire **e)** $\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}\text{OCH}_3$ et **f)** $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_2\text{CH}_6$.

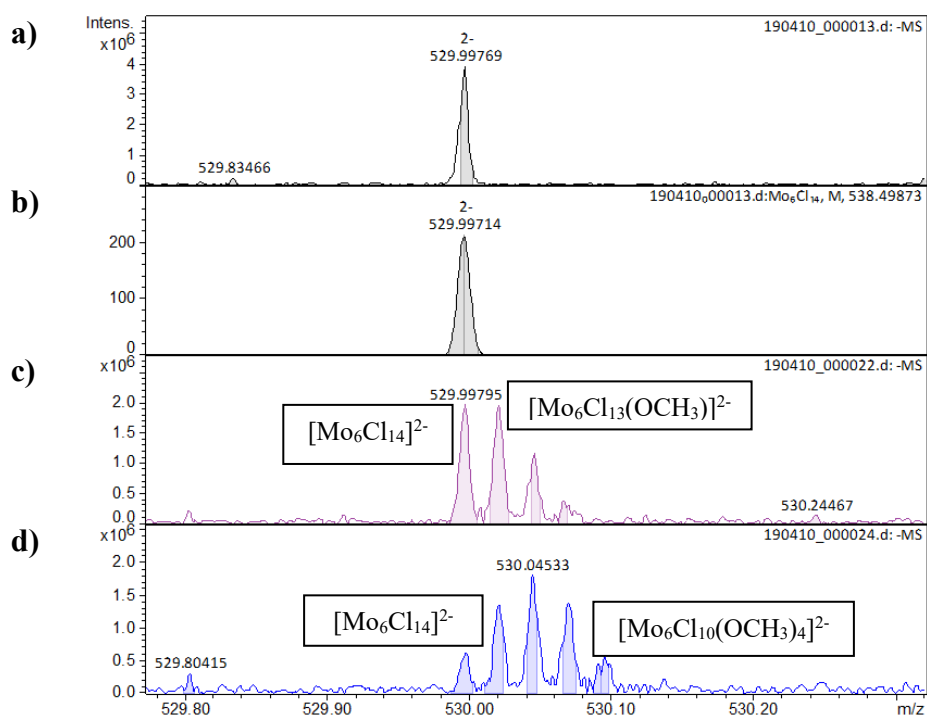


Figure 2-21 : Spectres ESI(-)-UHR-MS ($R_{FWHM} = 200\ 000$) du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ conduisant à observer **a**) un pic du massif isotopique expérimental de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ obtenu avec l'acétonitrile comme solvant, **b**) un pic de la distribution isotopique théorique d'un ion dichargé de composition élémentaire $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}$, **c**) et **d**) un mélange de pics expérimentaux issus de l'analyse du composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ dans le méthanol et mettant en évidence l'apparition au cours du temps d'infusion, de signaux correspondant successivement aux pics des massifs isotopiques des ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}(\text{OCH}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{11}(\text{OCH}_3)_3]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{10}(\text{OCH}_3)_4]^{2-}$.

La réactivité chimique en solution basique des halogénures de molybdène(II) vis-à-vis des anions de type méthanoate ou hydroxyde a été rappelée *supra* dans ce chapitre. Dans le chapitre précédent, il a aussi été mentionné qu'en spectrométrie de masse, l'origine de ces anions est inhérente au mode de fonctionnement d'une source d'ionisation electrospray puisque la production d'ions méthanoate est due à une réaction de type acide/base avec les ions hydroxydes électrochimiquement générés à partir de l'eau présente dans le méthanol même à l'état résiduel. La différence de réactivité entre les trois motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$, $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ étudiés en spectrométrie de masse ne peut pas *a priori* prendre en compte une première étape de départ d'ion halogénure précédant une attaque par l'ion méthanoate. Si on se rapporte aux études de rendement de survie d'ions décrites *supra*, on peut rappeler que les courbes *SY* de la Figure 2-13, les valeurs de *SY*(50 %) et les résultats de calculs de chimie quantique, indiquent que l'énergie d'activation de la réaction de dissociation $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-} \rightarrow [\text{Mo}_6\text{X}_{13}]^- + \text{X}^-$, est la plus importante pour $\text{X} = \text{Cl}$ et la plus faible pour $\text{X} = \text{I}$. Dans l'hypothèse d'une réaction dont l'étape initiale serait le départ de l'halogénure, l'ordre de réaction d'échange de ligand avec l'ion méthanoate, devrait être l'inverse de celui qui est observé en spectrométrie de masse dans

le méthanol. Le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ qui semble posséder la plus faible énergie de liaison molybdène/halogène, n'est pas réactif en ionisation electrospray dans le méthanol et c'est avec le motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ que la réactivité d'échange $\text{Cl}^-/\text{CH}_3\text{O}^-$ apparaît la plus marquée. On peut ainsi envisager un mécanisme réactionnel de type SN_2 mettant en jeu soit un processus concerté d'attaque par un ion méthanoate associé au départ d'un ligand halogénure, cette attaque pourrait être précédée par une première interaction avec une molécule de méthanol qui subirait une réaction de déprotonation. Les réactions concertées de substitution et de déprotonation rendraient compte de la conservation de l'état de charge de l'espèce formée après le départ du ligand halogénure. La réactivité des motifs à cluster serait liée à leur encombrement stérique puisqu'elle décroît avec l'occupation spatiale des halogènes constituant le réactif, $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ étant le plus réactif et $[\text{Mo}_6\text{I}_{14}]^{2-}$ étant inerte face à ce processus. On devra donc statuer entre une réactivité des motifs à cluster vis-à-vis de la réaction d'échange de ligand, en considérant que celle-ci est liée soit à leur propriété intrinsèque, soit à la présence d'anions méthanoate générés *in situ* par l'ionisation electrospray.

Le mécanisme de cette réaction n'est donc pas tout à fait élucidé, mais ces travaux sur l'ionisation electrospray négative des motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ ou $\text{X} = \text{I}, \text{Cl}$ ou Br , ont permis :

- 1) de mettre en évidence l'importance de la spectrométrie de masse dans la caractérisation structurale de ces composés inorganiques,
- 2) de montrer la pertinence de l'utilisation des méthodes d'activation collisionnelles pour évaluer les ordres relatifs d'énergie de liaison molybdène-halogénure qui peuvent être corrélés aux grandeurs de calculs théoriques,
- 3) de révéler une réactivité spécifique de certains de ces motifs à cluster ($[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$) avec des molécules de solvant comme le méthanol ; alors qu'ils sont tous inactifs vis-à-vis de l'acétonitrile.

VI. Dépôt ambiant par electrospray de motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ pour la modification de surface

La structuration et la composition chimique de surfaces fonctionnalisées sont connues pour jouer un rôle essentiel dans la conception de matériaux à propriétés spécifiques, que ce soit dans le domaine des capteurs, des nanotechnologies, des biotechnologies ou de l'électronique organique.⁴⁰ De nombreuses méthodes de traitement de surface ont été utilisées pour réaliser les dispositifs dédiés à ces applications. La littérature abonde de références dans ce domaine et il n'est pas possible de fournir ici une étude bibliographique complète sur cette véritable science chimique des interfaces. On peut mentionner que certaines méthodes dites par « voie humide » mettent en œuvre des traitements

chimiques de surface immergées dans des solutions organiques comme par exemple, la chimie dite « click »⁴¹ ou l'élaboration de monocouches autoassemblées (SAM pour *Self Assembled Monolayer*)⁴². Ces procédures utilisant une « chimie douce » peuvent aussi inclure la technique de spin-coating qui consiste à déposer sur un support en rotation, des gouttes d'un composé solubilisé dans un solvant. Les modifications de surfaces métalliques, peuvent être notamment réalisées par traitement électrochimique, par lithographie laser, par étincelle ou décharge électrique, structurant la surface ou encore par gravure d'ions réactifs appelée « *Reactive Ion-Etching* ». Cette dernière technique dite par « voie sèche » consiste à effectuer un bombardement ionique d'une surface qui est conjointement soumise à une interaction avec les ions d'un plasma contenant des gaz d'ions réactifs comme des halogénures.

La possibilité décrite dans ce chapitre, de générer en phase gazeuse, les motifs à clusters de type halogénures de molybdène(II) par electrospray, nous a conduit à envisager de réaliser des modifications de surface en soumettant celle-ci au jet de gouttelettes chargées émises à partir du capillaire ESI. Cette méthode qui est connue sous le terme « *ambient soft-landing* » est référencée dans la littérature comme une technique capable de déposer des espèces ioniques intactes et désolvatées, dans des conditions atmosphériques et selon un processus assimilé à un atterrissage en douceur d'ions ; ce qui génère des couches moléculaires sur des surfaces solides.^{43,44} Dans le contexte des présents travaux de thèse, c'est le dispositif décrit dans la Figure 2-4 et mis au point au laboratoire, qui a été utilisé pour le dépôt et la collecte d'ions dits « électrosprayés ». Cette technique et sa validation comme méthode de dépôt est décrite dans ce paragraphe. Son utilisation dans le contexte de la réalisation des transducteurs millimétriques pour la conception de capteurs chimiques communicants, sera décrite dans le chapitre suivant.

Deux solutions référencées s_a et s_b ont été préparées pour valider la méthode de dépôt d'ions électrosprayés. La solution s_a contient le composé à cluster $[Mo_6Br_{14}]^{2-}(Cs^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile et la solution s_b contient le même composé à cluster solubilisé dans le méthanol. On précisera pour la suite, que ces deux mélanges contiennent de l'acide formique (HCOOH) à 0,1 %. Chacune de ces deux solutions a été déposée indépendamment l'une de l'autre, sur une lame de microscope en verre en utilisant la technique de dépôt décrite dans la Figure 2-4. Après 1 heure de dépôt chacune des deux plaques a été soumise à une analyse DESI-HRMS. L'acétonitrile est utilisé comme solvant perfusant le capillaire de désorption/ionisation electrospray qui est dirigé vers la plaque pour entraîner vers le spectromètre de masse, les espèces en surface qui ont été piégées dans les gouttelettes émises à partir du capillaire et déposées (voir Figure 2-22).

How does DESI work

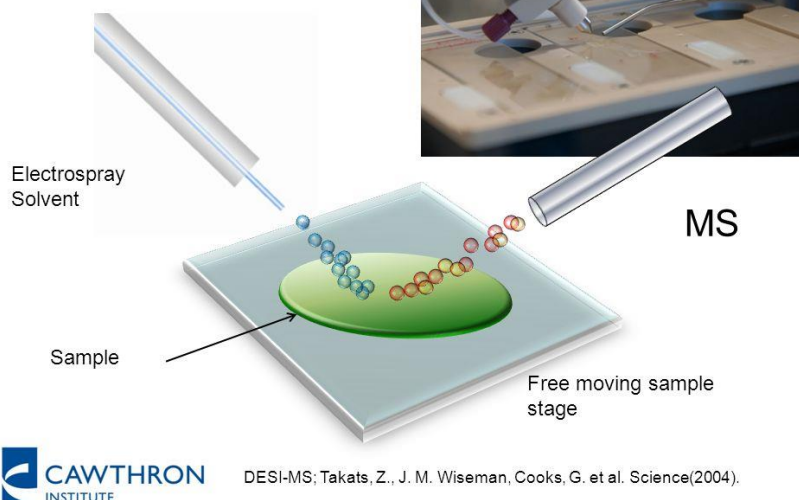


Figure 2-22 : Description du fonctionnement d'une source DESI

Les spectres DESI-HRMS des échantillons contenant les ions électrosprayés sont reportés respectivement dans la Figure 2-23 (pour solution s_a) et la Figure 2-24 (pour la solution s_b).

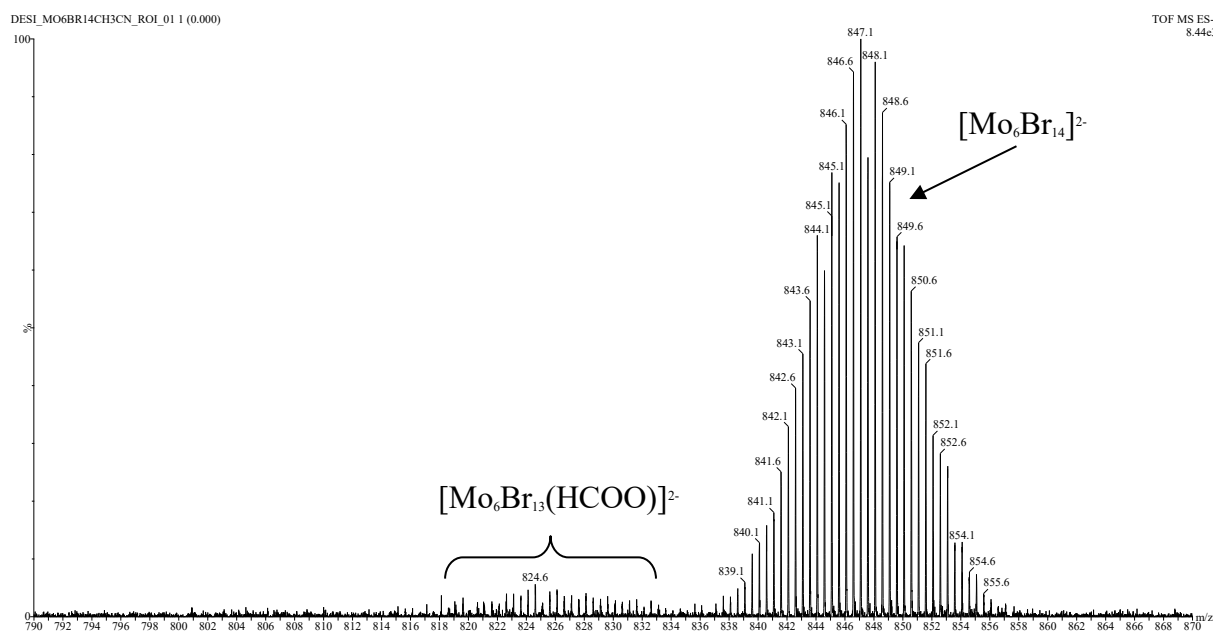


Figure 2-23 : Spectre DESI-HRMS représentatif du dépôt électrosprayé sur une lame de microscope réalisé à partir de la solution s_a ($[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans l'acétonitrile avec 0,1 % d'acide formique)

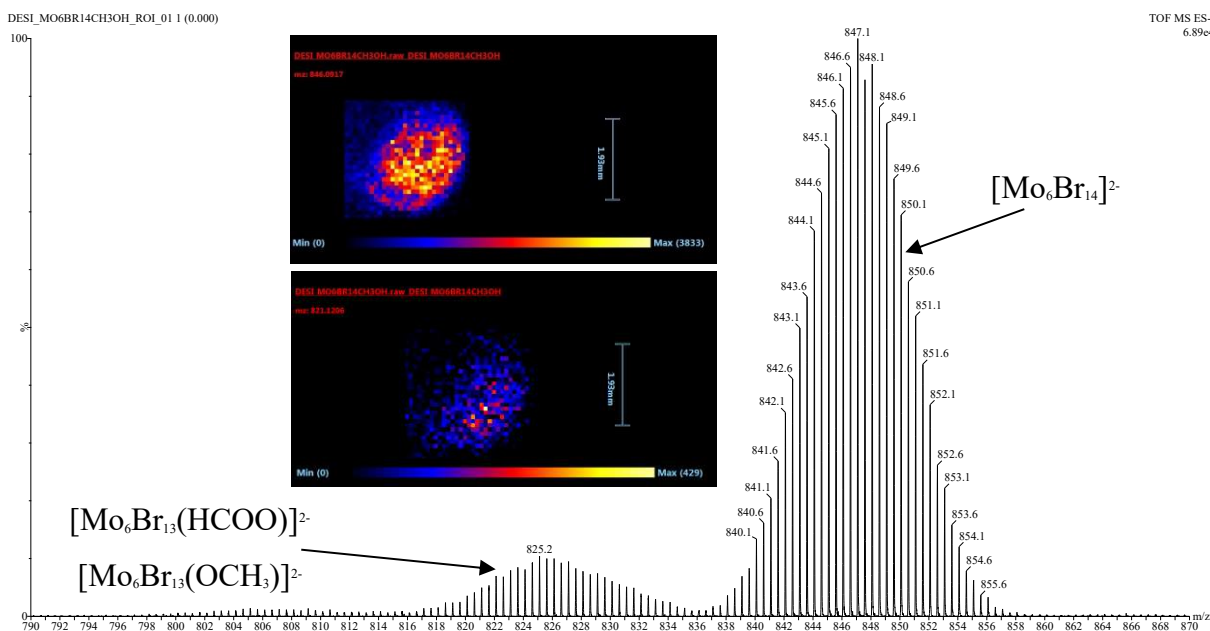


Figure 2-24 : Spectre DESI-HRMS représentatif du dépôt electrospray sur une lame de microscope réalisé à partir de la solution s_b ($[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ solubilisé dans le méthanol avec 0,1 % d'acide formique). Les deux images insérées dans la figure représentent la distribution sur la plaque, des rapports m/z 821 (bas) et 846,1 (haut), respectivement caractéristiques des ions $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{OCH}_3)]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$.

Ces deux figures montrent que la technique mise au point pour le dépôt d'ions dichargés $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ est efficace quel que soit le solvant utilisé. La présence d'ions $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{OCH}_3)]^{2-}$ sur le spectre DESI-HRMS de la Figure 2-24 indique que la réaction de substitution d'un halogénure par un anion méthanoate s'effectue bien dans la solution perfusant le capillaire ESI, ces espèces participant comme les ions $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ à la composition des gouttelettes chargées émises de son extrémité. Les images insérées dans la Figure 2-24 illustrent en effet leur distribution au même endroit sur la plaque de dépôt. Les images DESI-HRMS ainsi obtenues permettent d'anticiper pour la suite de ces travaux, la réalisation d'un dépôt de géométrie circulaire avec un diamètre de 2 mm, lorsque celui-ci sera réalisé sur les transducteurs millimétriques. Enfin, l'observation des ions $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{HCOO})]^{2-}$ sur les deux figures confirment que ce sont les espèces oxygénées déprotonables comme les acides carboxyliques et les alcools qui sont actifs dans la réaction d'échange de ligands ; elles sont observées quel que soit le solvant de dépôt utilisé.

Les espèces $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ déposées avec la solution s_a , ont été collectées et dissous dans une solution de méthanol. Un suivi cinétique a été réalisé en prélevant régulièrement 1 μL de cette solution qui, après dissolution dans 1 mL d'acétonitrile pur, a été soumise à une analyse ESI-HRMS. Des exemples de spectre obtenus au cours du temps sont reportés dans la Figure 2-25.

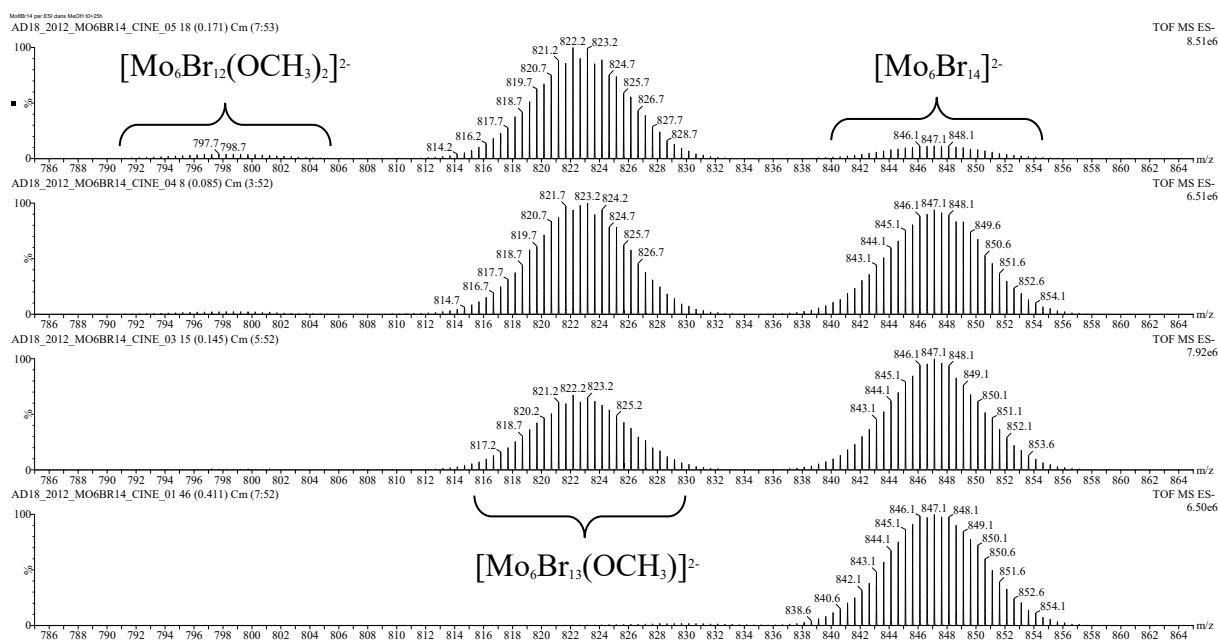


Figure 2-25 : Spectres ESI-HRMS ($R_{FWHM} = 30\ 000$) réalisés dans l'acétonitrile à partir d'espèces $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ déposées par electrospray et collectées pour un suivi cinétique de leur réactivité dans le méthanol à **a)** $t = 0$, **b)** $t = 182$ mn, **c)** $t = 504$ mn et **d)** $t = 1495$ mn.

Les spectres de la Figure 2-25, montrent que le fait d'avoir « purifié » les motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ de leur contre-cation césium, permet de s'affranchir de l'intervention d'un processus electrospray pour entretenir la réaction d'échange de ligands entre les halogénures et les ions méthanoates. En effet, la Figure 2-25, indique que la seule présence des motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ dans la solution de méthanol de stockage, conduit à générer successivement au cours du temps, les espèces $[\text{Mo}_6\text{Br}_{13}(\text{OCH}_3)]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{12}(\text{OCH}_3)_2]^{2-}$, les motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ ne représentant qu'à peine 20 % du signal total au bout de 1495 min. Pourtant, la littérature rapporte que le composé à cluster $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ est connu pour sa stabilité dans les solutions alcooliques et que son évolution au travers de réactions d'échange de ligands ne se produit qu'en présence de méthanoate de sodium ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$).¹⁴ C'est donc essentiellement l'absence d'électroneutralité de l'espèce due à la perte des deux contre-cations césium qui doit être prise en compte dans la réactivité des motifs à clusters vis-à-vis des composés oxygénés déprotonables. L'intervention du processus électrochimique produisant des ions méthanoate ou encore formiate qui a été évoquée précédemment pour contre-balancer les pertes de charge de même polarité dans le fonctionnement d'une source ESI, n'est pas à l'origine de cette chimie des motifs à cluster. Cette réactivité est donc liée à une propriété intrinsèque des ions $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ où $\text{X} = \text{Br}$ et Cl .

Disposer de ces précurseurs et d'une méthode de dépôt capable de fonctionnaliser la surface de transducteurs millimétriques apparaît donc être une méthode de choix dans la conception de capteurs chimiques communicants. On pourra remarquer que l'étude réalisée ici à partir des motifs $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$

aurait pu aussi impliquer les motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ dont la réactivité a été révélée plus haut en spectrométrie de masse electrospray. Cependant, la validation de la méthode de dépôt et les études de réactivité des ions collectés auraient nécessairement impliqué l'utilisation d'un spectromètre de masse d'Ultra Haute Résolution qui n'est pas implanté au laboratoire et qui n'est pas adapté à un couplage avec une source DESI.

VII. Conclusion

Les clusters d'halogénures de molybdène (II) peuvent être considérés comme de bons candidats pour la réalisation de couches sensibles de capteurs communicants, et notamment les clusters $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$. Cette sélection de précurseurs moléculaires de matériau à déposer par nébulisation gazeuse, a pu être réalisée grâce à la mise en évidence par analyse ESI-HRMS, de leur réactivité spécifique vis-à-vis de petites molécules organiques comme le méthanol ou l'acide formique. La réalisation d'un dépôt d'anions $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ par electrospray dans l'acétonitrile, grâce au dispositif de nébulisation gazeuse mis au point au Laboratoire, a permis de confirmer la réactivité chimique du matériau déposé vis-à-vis du méthanol après sa re-dissolution dans le solvant. Cette réactivité chimique sélective qui peut être étendue aux composés possédant une fonction oxygénée déprotonable, confère donc à ces précurseurs de matériaux diélectriques, un intérêt supplémentaire pour l'élaboration de capteurs chimiques à gaz. L'objectif est maintenant d'utiliser le système de dépôt d'ions par electrospray développé dans le cadre de ces travaux de thèse, afin de réaliser un dispositif de capteur chimique dont l'interface est la molécule senseur réactive. Rappelons ici que la réactivité chimique du senseur traduira la part d'irréversibilité de la détection. De façon complémentaire, ce sont les modifications des propriétés diélectriques du matériau de cette couche moléculaire induites par l'adsorption des molécules gazeuses, qui seront associées à la part de réversibilité de fonctionnement du capteur.

REFERENCES

- (1) Sanchez, C.; Belleville, P.; Popall, M.; Nicole, L. Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 696-753.
- (2) Kumar, P.; Mungse, H. P.; Cordier, S.; Boukherroub, R.; Khatri, O. P.; Jain, S. L. Hexamolybdenum clusters supported on graphene oxide: Visible-light induced photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol. *Carbon* **2015**, *94*, 91-100.
- (3) Cordier, S.; Dorson, F.; Grasset, F.; Molard, Y.; Fabre, B.; Haneda, H.; Sasaki, T.; Mortier, M.; Ababou-Girard, S.; Perrin, C. Novel Nanomaterials Based on Inorganic Molybdenum Octahedral Clusters. *J. Cluster Sci.* **2009**, *20*, 9-21.
- (4) Perrin, A.; Perrin, C. The molybdenum and rhenium octahedral cluster chalcogenides in solid state chemistry: From condensed to discrete cluster units. *C. R. Chim.* **2012**, *15*, 815-836.
- (5) Cordier, S.; Molard, Y.; Brylev, K. A.; Mironov, Y. V.; Grasset, F.; Fabre, B.; Naumov, N. G. Advances in the Engineering of Near Infrared Emitting Liquid Crystals and Copolymers, Extended Porous Frameworks, Theranostic Tools and Molecular Junctions Using Tailored Re₆ Cluster Building Blocks. *J. Cluster Sci.* **2015**, *26*, 53-81.
- (6) Cordier, S.; Grasset, F.; Molard, Y.; Amela-Cortes, M.; Boukherroub, R.; Ravaine, S.; Mortier, M.; Ohashi, N.; Saito, N.; Haneda, H. Inorganic Molybdenum Octahedral Nanosized Cluster Units, Versatile Functional Building Block for Nanoarchitectonics. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2015**, *25*, 189-204.
- (7) Cotton, F. A. Transition-metal compounds containing clusters of metal atoms. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **1966**, *20*, 389-401.
- (8) Schaefer, H.; Schnering, H. G. Chemistry of niobium and tantalum. XXXVIII. Metal-metal bonds in the subhalides, oxides, and oxide halides of the heavy transition metals. *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 833-849.
- (9) Nemani, S. K.; Annavarapu, R. K.; Mohammadian, B.; Raiyan, A.; Heil, J.; Haque, M. A.; Abdelaal, A.; Sojoudi, H. Surface Modification of Polymers: Methods and Applications. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5*, 1801247.
- (10) Maverick, A. W.; Najdzionek, J. S.; MacKenzie, D.; Nocera, D. G.; Gray, H. B. Spectroscopic, electrochemical, and photochemical properties of molybdenum(II) and tungsten(II) halide clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1878-1882.
- (11) Naumov, N. G.; Cordier, S.; Perrin, C. Two [Nb₆Cl₉O₃(CN)₆]⁵⁻ isomer anions in two Nb₆ cluster oxyhalides: Cs₅[Nb₆Cl₉O₃(CN)₆]·4H₂O and (Me₄N)₅[Nb₆Cl₉O₃(CN)₆]·5H₂O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3002-3004.
- (12) Potel, M.; Perrin, C.; Perrin, A.; Sergent, M. New families of ternary molybdenum(II) chlorides with octahedral Mo₆ clusters. *Mater. Res. Bull.* **1986**, *21*, 1239-1245.
- (13) Kirakci, K.; Cordier, S.; Perrin, C. Synthesis and characterization of Cs₂Mo₆X₁₄ (X = Br or I) hexamolybdenum cluster halides: Efficient Mo₆ cluster precursors for solution chemistry syntheses. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 411-416.
- (14) Nannelli, P.; Block, B. P. Molybdenum(II) cluster compounds involving alkoxy groups. *Inorganic Chemistry* **1968**, *7*, 2423-2426.
- (15) Chisholm, M. H.; Heppert, J. A.; Huffman, J. C. Octahedral Mo₆ clusters supported by methoxide ligands. *Polyhedron* **1984**, *3*, 475-478.
- (16) Sheldon, J. C. Chloromolybdenum(II) compounds. *J. Chem. Soc.* **1960**, 1007-1014.
- (17) Sheldon, J. C. Bromo- and iodo-molybdenum(II) compounds. *J. Chem. Soc.* **1962**, 410-415.
- (18) Nocera, D. G.; Gray, H. B. Electrochemical reduction of molybdenum(II) and tungsten(II) halide cluster ions. Electrogenerated chemiluminescence of tetradecachlorohexamolybdate(2-) ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 824-825.
- (19) Maverick, A. W.; Gray, H. B. Luminescence and redox photochemistry of the

molybdenum(II) cluster Mo₆Cl₁₄. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1298-1300.

(20) Mussell, R. D.; Nocera, D. G. Partitioning of the electrochemical excitation energy in the electrogenerated chemiluminescence of hexanuclear molybdenum and tungsten clusters. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3711-3717.

(21) Mussell, R. D.; Nocera, D. G. Role of solvation in the electrogenerated chemiluminescence of hexanuclear molybdenum cluster ion. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6919-6924.

(22) Jackson, J. A.; Mussell, R. D.; Nocera, D. G. Oxidation of alcohols by hexanuclear cluster ions. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4643-4645.

(23) Ababou-Girard, S.; Cordier, S.; Fabre, B.; Molard, Y.; Perrin, C. Assembly of hexamolybdenum metallic clusters on silicon surfaces. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2086-2090.

(24) Quiñero, D.; Alkorta, I.; Elguero, J. Cation–cation and anion–anion complexes stabilized by halogen bonds. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, *18*, 27939-27950.

(25) Shaw, R. A.; Hill, J. G.; Legon, A. C. Halogen Bonding with Phosphine: Evidence for Mulliken Inner Complexes and the Importance of Relaxation Energy. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120*, 8461-8468.

(26) Wang, G.; Chen, Z.; Xu, Z.; Wang, J.; Yang, Y.; Cai, T.; Shi, J.; Zhu, W. Stability and Characteristics of the Halogen Bonding Interaction in an Anion–Anion Complex: A Computational Chemistry Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120*, 610-620.

(27) Gronert, S. Mass Spectrometric Studies of Organic Ion/Molecule Reactions. *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 329-360.

(28) Osburn, S.; Ryzhov, V. Ion–Molecule Reactions: Analytical and Structural Tool. *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 769-778.

(29) Riedeman, J. S.; Jarrell, T. M.; Jin, C.; Sheng, H.; Yerabolu, R.; Kong, J.; Kenttämaa, H. I. Ion/molecule reactions of dimethylamine with protonated analytes facilitate the identification of tertiary N-oxide functionalities in a linear quadrupole ion trap mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry* **2018**, *429*, 142-150.

(30) Stephenson, J. L.; McLuckey, S. A. Ion-ion proton transfer reactions of multiply-charged oligonucleotide cations. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **1997**, *165-166*, 419-431.

(31) Reid, G. E.; Mitchell Wells, J.; Badman, E. R.; McLuckey, S. A. Performance of a quadrupole ion trap mass spectrometer adapted for ion/ion reaction studies. *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, *222*, 243-258.

(32) Wu, J.; McLuckey, S. A. Ion/ion reactions of multiply charged nucleic acid anions: electron transfer, proton transfer, and ion attachment. *International Journal of Mass Spectrometry* **2003**, *228*, 577-597.

(33) Xia, Y.; Liang, X.; McLuckey, S. A. Pulsed Dual Electrospray Ionization for Ion/Ion Reactions. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, *16*, 1750-1756.

(34) Xia, Y.; Wu, J.; McLuckey, S. A.; Londry, F. A.; Hager, J. W. Mutual storage mode ion/ion reactions in a hybrid linear ion trap. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2005**, *16*, 71-81.

(35) Prentice, B. M.; McGee, W. M.; Stutzman, J. R.; McLuckey, S. A. Strategies for the gas phase modification of cationized arginine via ion/ion reactions. *International Journal of Mass Spectrometry* **2013**, *354-355*, 211-218.

(36) Parker, M. L.; Gronert, S. Investigating reduced metal species via sequential ion/ion and ion/molecule reactions: The reactions of transition metal phenanthrolines with allyl iodide. *International Journal of Mass Spectrometry* **2017**, *418*, 73-78.

(37) Lee, K. W.; Eakins, G. S.; Carlsen, M. S.; McLuckey, S. A. Ion trap operational modes for ion/ion reactions yielding high mass-to-charge product ions. *International Journal of Mass Spectrometry* **2020**, *451*, 116313.

(38) Mansoori, B. A.; Dyer, E. W.; Lock, C. M.; Bateman, K.; Boyd, R. K.; Thomson, B. A. Analytical performance of a high-pressure radio frequency-only quadrupole collision cell with an axial field applied by using conical rods. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*

1998, 9, 775-788.

(39) Lock, C. M.; Dyer, E. W. Simulation of ion trajectories through a high pressure radio frequency only quadrupole collision cell by SIMION 6.0. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, 13, 422-431.

(40) Mozetič, M. Surface Modification to Improve Properties of Materials. *Materials* **2019**, 12, 441-449.

(41) Li, P.-Z.; Wang, X.-J.; Zhao, Y. Click chemistry as a versatile reaction for construction and modification of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 380, 484-518.

(42) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2005**, 105, 1103-1169.

(43) Hou, J.; Zheng, Q.; Badu-Tawiah, A. K.; Xiong, C.; Guan, C.; Chen, S.; Nie, Z.; Wang, D.; Wan, L. Electrospray soft-landing for the construction of non-covalent molecular nanostructures using charged droplets under ambient conditions. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13660-13663.

(44) Tata, A.; Salvitti, C.; Pepi, F. From vacuum to atmospheric pressure: A review of ambient ion soft landing. *International Journal of Mass Spectrometry* **2020**, 450, 116309.

Chapitre 3 – Les transducteurs millimétriques pour les applications senseurs et systèmes antennaires

I. État de l’art des capteurs communicants H.F.

La caractérisation des dispositifs aux fréquences millimétriques impose l’utilisation des deux principaux instruments de mesure, le premier est l’analyseur de spectre et le second l’analyseur de réseaux. La réalisation de capteurs de gaz communicants assure une fonction de « nez électronique » à différentes échelles. Les zones de couverture peuvent être dimensionnées pour une pièce jusqu’à la mise en évidence de nuages de pollution au niveau territorial. En conservant la logique de l’IOT, il est possible de mettre en évidence les différents types de besoin associés aux réseaux de télécommunications dans lesquels les capteurs peuvent prendre part lesquels sont présenté Figure 3-1.

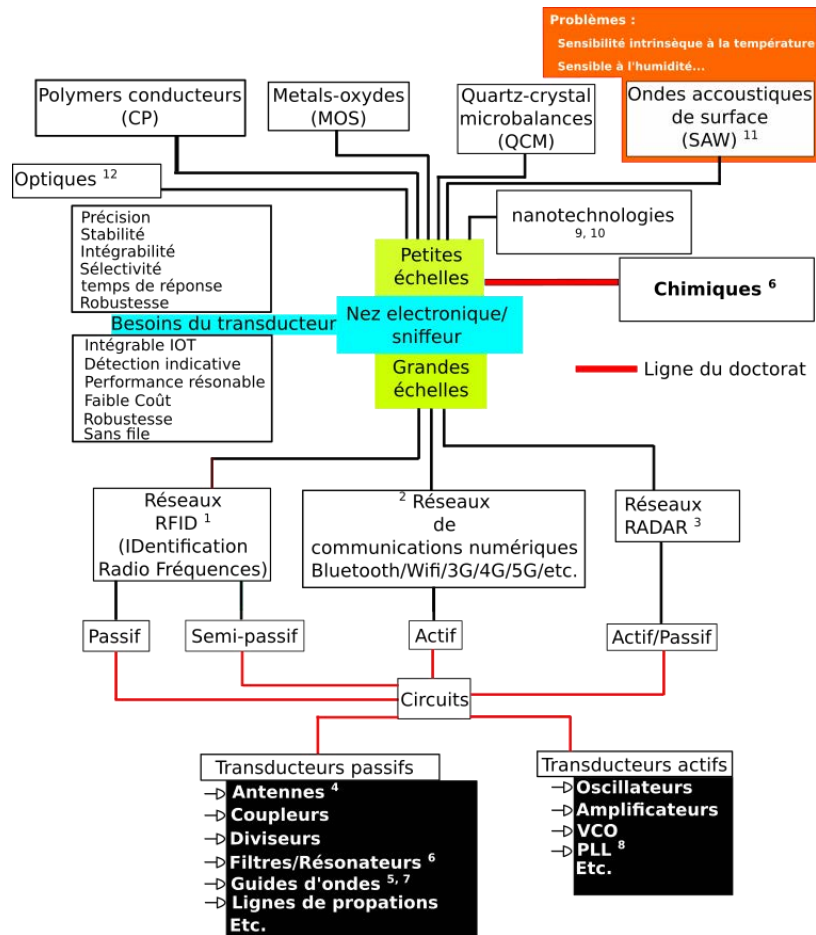


Figure 3-1 : Besoins des nez électroniques

La réalisation des transducteurs hyper fréquences entend donc transformer une variation physico-chimique en une grandeur électromagnétique à l’aide des équipements de mesure mentionnés précédemment. À partir de ces équipements, il est possible de représenter des variations par différentes approches de traitement :

- La réflectométrie temporelle consiste en l'étude de la phase d'un signal et permet de mettre en évidence une grandeur temporelle associée à un temps de propagation. Cette spécificité est généralement utilisée dans le domaine radar afin de localiser une cible.
- Le balayage fréquentiel associé à une mesure de puissance permet de faire apparaître un taux d'absorption sur une bande spectrale correspondant à une signature spectrale ou flux spectral. Elle peut être aussi nommée RCS pour *Radar Cross Section*. Cette méthode requiert cependant une bande d'analyse spectrale. Il est à noter que les assignations de bande spectrale sont très onéreuses car très rares et pour les plus utiles, déjà attribuées. Cette méthode est donc plus appropriée pour des dispositifs de courte portée.
- Finalement une modification en lien avec une amplitude et une phase spécifique peut être également utilisée et permet une analyse temporelle à travers une fréquence spécifique.

Les différentes mesures attribuées aux transducteurs communicants électromagnétiques sont associées à trois phénomènes : modulation en amplitude et/ou en phase ; réflectométrie temporelle ; signature spectrale. Une présentation de différents transducteurs communicants reportés dans la littérature est maintenant détaillée.

1. La mesure par modulation en amplitude et en phase

La réalisation de capteurs fait apparaître un intérêt certain pour les systèmes radiofréquences à identification (RFID).^{13,14,15} Cette technologie est une technique d'identification électromagnétique de courte portée par laquelle une communication binaire est effectuée afin d'identifier le dispositif. Cette technologie se veut être simple, peu encombrante, souple et doit porter un très fort potentiel d'intégration à travers de son faible coût de fabrication.¹⁶ De plus, la technologie RFID répond aux besoins d'identification des capteurs dans un réseau permettant de réaliser des architectures de réseaux dont un exemple est présenté Figure 3-2. Par l'ensemble de ces aspects, cette technologie représente à l'heure actuelle, une technologie clef dans la réalisation de réseaux de capteurs.

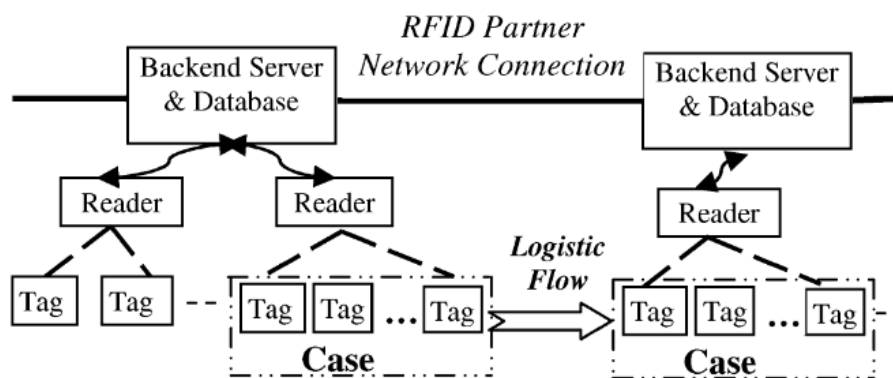


Figure 3-2 : Architecture de réseaux de capteurs

Un système RFID de base comprend une unité radio-scanner, appelée lecteur ou reader en anglais, et un ensemble de transpondeurs distants, appelés étiquettes ou tag.¹⁷ Un tag RFID est un dispositif composé d'une antenne, d'un circuit d'adaptation¹⁸ ainsi que d'une zone de codage de l'information active^{19, 20, 21} ou passive.²² Le dispositif RFID est donc interrogé par une source extérieure nommée reader ou lecteur par un couplage magnétique ou électromagnétique. La réflexion générée par le tag peut alors être interprétée. Sa mesure est opérée par la chaîne typique de mesure RFID présentée Figure 3-3.

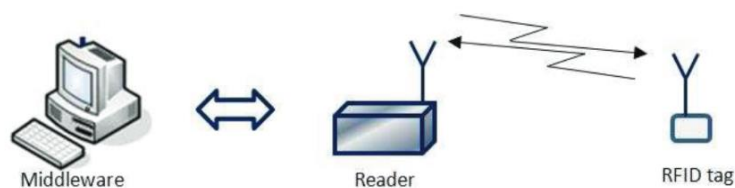


Figure 3-3 : Fonctionnement d'un système RFID

La technologie RFID permettant l'identification est donc normalisée suivant les différents standards présentés dans le Tableau 3-1. Elle continue à évoluer à travers une augmentation des fréquences de fonctionnement.

	<i>Gamme de fréquences</i>	<i>Distance</i>	<i>Standard</i>	<i>Application</i>
LF	125 kHz	~0,1 m	11784/85	Carte à puce, billetterie, accès, marquage d'animaux, blanchisserie
HF	13,56 MHz	~1 m	18000-3,1, 15693, 14443A, B, C	Gestion de petits articles, chaîne d'approvisionnement, anti-vol, bibliothèque
UHF	900 MHz	~2-7 m	EPC C0, C1, C1G2, 18000-4	Identification de véhicules de transport, accès/sécurité, chaîne d'approvisionnement, gestion des gros articles
Microonde	2,4 GHz	~10 m	18000-4	Identification des véhicules de transport (péage routier), accès/sécurité, chaîne d'approvisionnement, gestion des gros articles

Tableau 3-1 : Normes RFID

Les réalisations de transducteurs RFID se sont vu étudiées par différentes approches.^{23,24,25,26} De nombreuses applications ont émergé pour répondre aux différents besoins d'identifications des systèmes comme le présente le Tableau 3-1. Des réalisations de capteurs de gaz par cette technologie sont maintenant étudiées. Une première réalisation de capteur de gaz à hydrogène RFID semi-passif est

maintenant présentée.²⁷

Le prototype utilise un tag RFID commercialisé et ne donne pas accès à la méthode de réalisation. Le tag RFID se compose d'une antenne, d'un circuit d'adaptation et d'une puce microcontrôleur (IC) répondant au protocole EPC-C1-G2. Un substrat en plastique souple est utilisé mais les caractéristiques électromagnétiques ne sont pas précisées.

L'étude présente la réalisation de couches sensibles ainsi que les résultats obtenus. Le système au complet permet de réaliser la chaîne de communication lecteur/tag sur une distance d'environ 10 cm. Une présentation du banc de mesure est présentée Figure 3-4.

Afin de réaliser le capteur de gaz au complet, le tag RFID a été recouverte d'un film plastique, à l'exception de la zone de rayonnement d'une surface de 3 par 6 mm afin de préserver le diagramme de rayonnement de l'antenne.

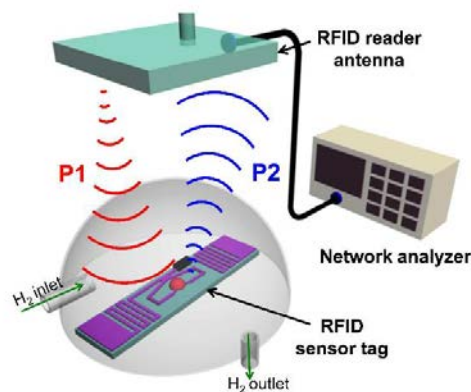


Figure 3-4 : Description du banc de mesure.²⁷

Trois capteurs sont réalisés à partir de couches sensibles basées sur l'oxyde de graphène (GO) obtenu à partir de poudre de graphite à 99 % commerciale (Sigma-Aldrich, France). Le GO tel que préparé est dilué en rapport molaire à 0,25 % dans de l'éthanol puis trois types de solutions sont préparés par un ajout de 0,1, 1,0 et 10 mmol de $PtCl_4$ pur à 99 % commercial (Kojima Chemicals Co Ltd, Japon). Le dépôt des couches sensibles par voie chimique est réalisé par centrifugation (ou spin-coating). Ces préparations sont ensuite réduites par ajout de $N_2H_4 - H_2O$ pour obtenir une couche d'oxyde de graphite réduite dur platine appelée Pt_rGO .

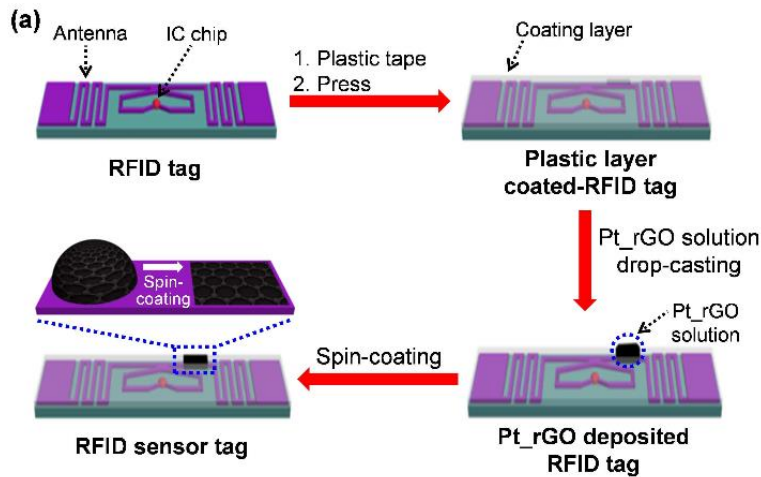


Figure 3-5 : Etapes de réalisation d'un tag RFID.²⁷

La souplesse du capteur après dépôt de la couche sensible est présentée Figure 3-6.



Figure 3-6 : Photographie présentant la souplesse d'un tag.²⁷

Afin de mesurer le capteur RFID, celui-ci a été placé dans une chambre à vide pour être exposé à des concentrations contrôlées d'hydrogène gazeux (H_2) de 1 à 50 ppm. Les réponses du capteur sans fil sont présentées Figure 3-7 et correspondent à la couche sensible concentrée à 10 mmol de Pt_rGO et après 15 s d'exposition et stabilisation de la variation. Elles correspondent aux mesures de S_{11} entre le capteur RFID et le lecteur RFID positionné à 10 cm et connecté à un analyseur de réseaux.

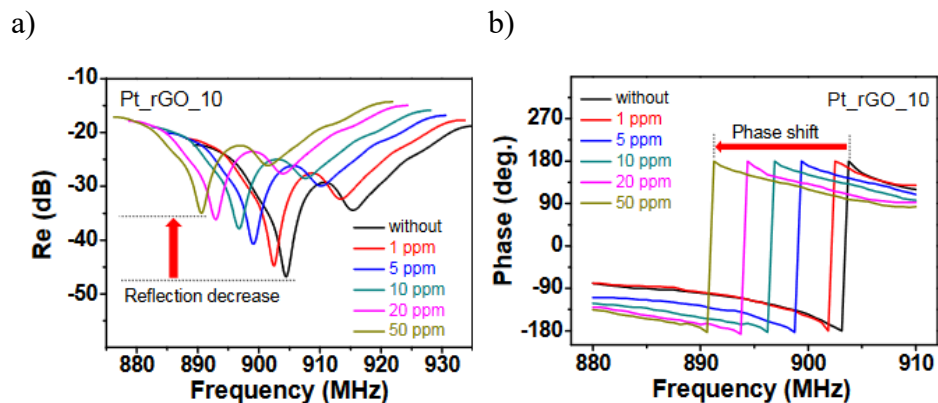


Figure 3-7 : Résultats de mesures avec a) le module du S_{11} et b) la phase du S_{11}

Les variations laissent apparaître un décalage en fréquence, de 904 MHz à 888 MHz, lors d'une exposition à 50 ppm. La variation fait apparaître une sensibilité de 1,6% en fréquence. La phase quant à elle passe de -88° à -136° soit une variation de 48° correspondant à une sensibilité en phase de 32%.

Finalement, cette méthode permet de réaliser un capteur d'hydrogène à bas coût et permet une détection allant jusqu'à 1 ppm.

2. Les capteurs de gaz pour une intégration passive ou active

La réalisation des capteurs de gaz dans le domaine radiofréquence ne se limite pas aux dispositifs RFID. En effet, les capteurs de gaz dans le secteur de l'IOT peuvent prendre la forme de composants électroniques (déphaseurs, antennes, diviseurs, etc.) intégrables dans un circuit. Cette section se localise ainsi sur les antennes patch intégrables dans des systèmes actifs ou passifs. La présentation de quelques associations couche sensible/antenne est réalisée. Une antenne patch est un composant élémentaire des télécommunications. Elle occupe une surface d'environ $\left(\frac{\lambda}{2}\right)^2$.

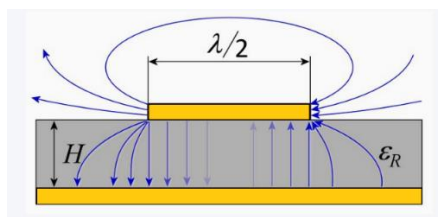


Figure 3-8 : Description d'un patch en technologie microruban ²⁸

Le champ électromagnétique caractéristique d'une antenne patch se trouve en partie concentré dans son substrat-support. L'autre partie est rayonnée (Figure 3-8). Une étude a été réalisée afin d'utiliser le champ externe d'une antenne capteur à l'ammoniac pour réaliser une transduction.²⁹ La couche sensible utilisée est l'oxyde de graphène réduit rGO. La couche sensible est obtenue par le mélange en concentration 1:1 de rGO avec le l'encre Ag. La couche sensible est caractérisée par sa résistance par carré. Une résistance de 1050 Ω/carré est mesurée. Le patch est présenté Figure 3-9. Le substrat utilisé est du verre téflon, la métallisation est de l'argent.

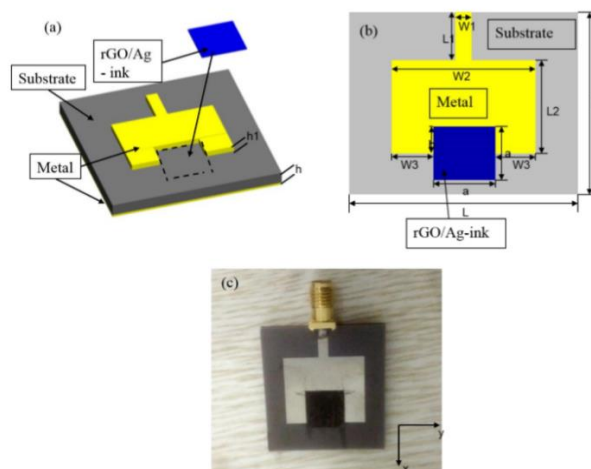


Figure 3-9 : Antenne patch capteur avec a) vue 3D ; b) vue du dessus ; c) la réalisation.²⁹

La prise en considération d'une variation en terme de résistance par carré de 1000, 1050, 1100, 1200 Ω /carré a été simulée (Figure 3-10 a). La Figure 3-10 b) présente la comparaison simulation/mesure de l'antenne capteur en utilisant la résistance par carré de 1050 Ω /carré comme référence. Une forte similarité est observée. Le capteur a ensuite été positionné dans le banc de mesure qui est présenté Figure 3-10 d) puis une exposition à des concentrations d'ammoniac de 100, 150 et 200 ppm est réalisée. Finalement, la Figure 3-10 c) présente les décalages en fréquence de 2 MHz, 5 MHz et 10 MHz pour les concentrations respectives d'ammoniac. Dans le cas d'une exposition à 200 ppm d'ammoniac, la sensibilité en fréquence du capteur a été décalée de 0,17 % pour une fréquence de travail égale à 5,8 GHz (dimension de l'antenne 20 mm x 13,8 mm).

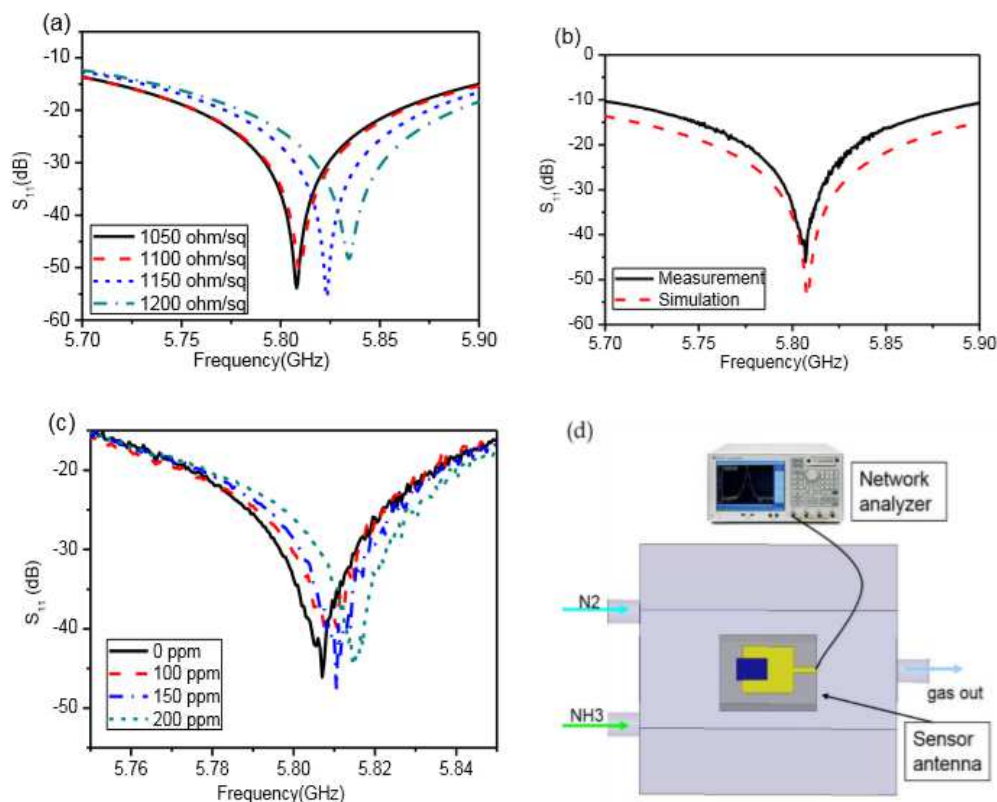


Figure 3-10 : Résultats de mesure de l'antenne patch capteur avec **a)** simulation de l'antenne patch avec une couche sensible de résistance 1050, 1100, 1150 et 1200 Ω /carré ; **b)** Comparaison entre la simulation et la mesure S_{11} de l'antenne patch avec la couche sensible de résistance égale à 1050 Ω /carré; **c)** résultats de mesure suivant différentes concentrations d'ammoniac : 100, 150 et 200 ppm et **d)** le banc de mesure.²⁹

Finalement, la couche sensible fait apparaître une variation de 14 % en termes de résistance par carré. La variation de 0,17 % affichée par le dispositif laisse entrevoir une mauvaise synergie du dispositif probablement due à la faible composante du champ électromagnétique sur les bords du patch. Cependant, une équipe a proposé un dispositif mettant en place en amont de l'élément rayonnant un circuit

d'adaptation constitué d'un stub en court-circuit afin de positionner une couche sensible modifiant l'impédance d'entrée de l'antenne.³⁰ Ce capteur de gaz fonctionne à 4 GHz et utilise le mélange PABS-SWNT (acide poly(m-amino) benzene sulfonique / nanotubes de carbone monofeuillet) comme couche sensible imprimée par jet d'encre sur substrat papier d'épaisseur 0,254 mm et de permittivité $\epsilon_r = 2,8-3,2$.

La Figure 3-11 a) présente la réalisation de la ligne chargée de CNT. Les Figures 3-11 b) et c) présentent les résultats de caractérisation en Farad et en Ohm du matériau CNT non exposé et exposé à l'ammoniac.

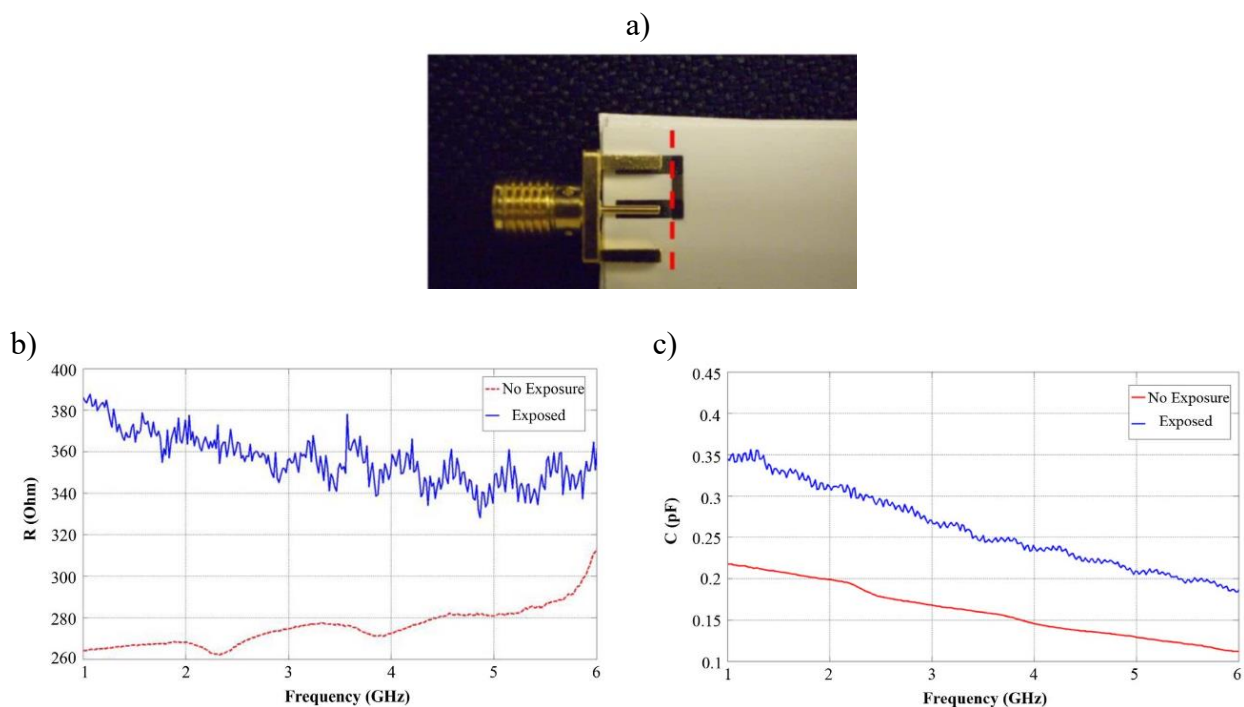
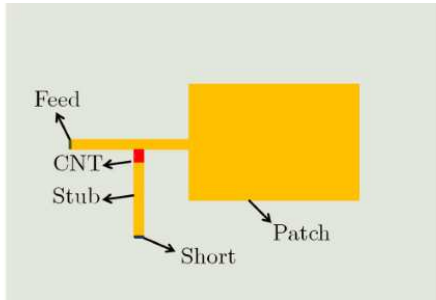


Figure 3-11 : Présentation a) de la ligne de mesure chargée de CNT ; b) Résultat de mesure de l'impédance en partie réelle et c) en partie imaginaire lors d'une exposition et sans exposition au gaz ammoniac.³⁰

L'antenne capteur est entièrement réalisée par l'utilisation d'une encre à base d'argent. Une petite zone en rouge (Figure 3-12 a) est laissée nue afin de positionner le film de CNT. De cette manière, lorsque l'impédance de la couche sensible change en raison d'une réaction chimique avec l'ammoniac, les conditions d'adaptation sont modifiées et impactent le coefficient de réflexion de l'antenne. Afin d'effectuer une estimation des variations associées, une simulation d'une couche sensible avec une résistance équivalente à 1 Ω et une variation de capacité égale à 1, 1,1, 1,5 et 2 pF est réalisée (Figure 3-12 b).

a)



b)

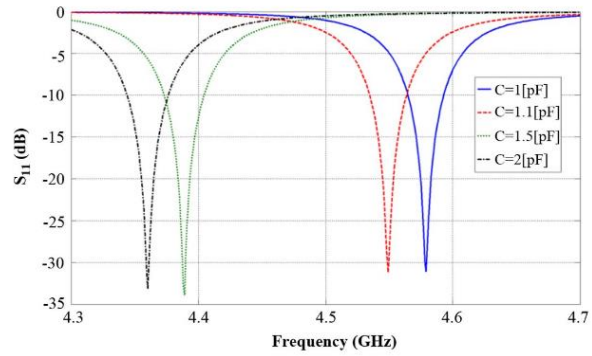
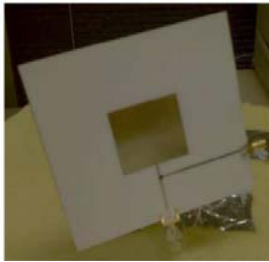


Figure 3-12 : a) Antenne patch capteur simulée et b) simulation S_{11} de l'antenne capteur pour une variation de la capacité $C = 1, 1,1, 1,5$ et 2 pF ³⁰

L'antenne capteur a été réalisée (Figure 3-13 a) et placée dans un conteneur en plastique (Figure 3-13 b). De l'ammoniac a été injecté dans le conteneur. Un décalage de la fréquence de résonance d'environ 120 MHz avec une sensibilité en fréquence de 2,6 % est mis en évidence pour une fréquence de travail proche de 4,6 GHz (figure 3.13 c).

a)



b)



c)

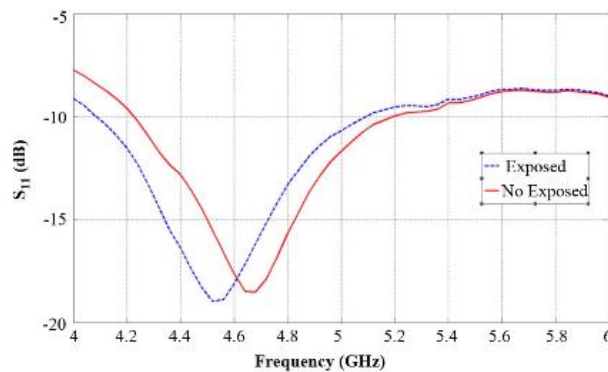


Figure 3-13 : a) Antenne patch capteur ; b) photographie du banc de mesure ; c) Résultats des mesures en S_{11} sous et sans exposition au gaz NH_3 ³⁰

Les mesures ont été effectuées suivant trois concentrations différentes en ammoniac : 50, 75 et 100 ppm en fonction du temps (Figure 3-14).

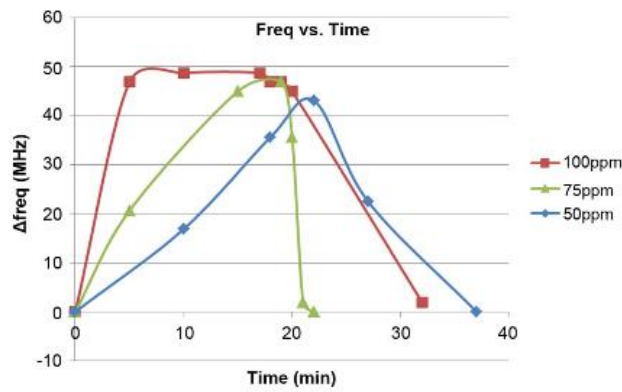


Figure 3-14 : Décalage en fréquence de l’antenne capteur pour des concentrations d’exposition au gaz ammoniac de 50, 75 et 100 ppm ³⁰

De nombreux types de transducteurs électromagnétiques ont déjà été développés et étudiés. Dans le cadre de ce doctorat, l’objectif est de concevoir de nouveaux transducteurs par une approche novatrice. Il est présenté ci-après le choix des différentes technologies pour leur réalisation.

II. Les transducteurs HF millimétriques

Les fréquences de fonctionnement des transducteurs ont été choisies selon les critères suivants :

- Plus la fréquence est élevée et plus le coût des transducteurs est élevé.
- Plus la fréquence est élevée et plus leur dimension est réduite.
- Plus la dimension est réduite et plus le contrôle du dépôt de la couche sensible doit être précis.

Ainsi, une fréquence de travail voisine de 30 GHz a été sélectionnée. Cette étude permet d’engager la conception des dispositifs présentés Figure 3-15.

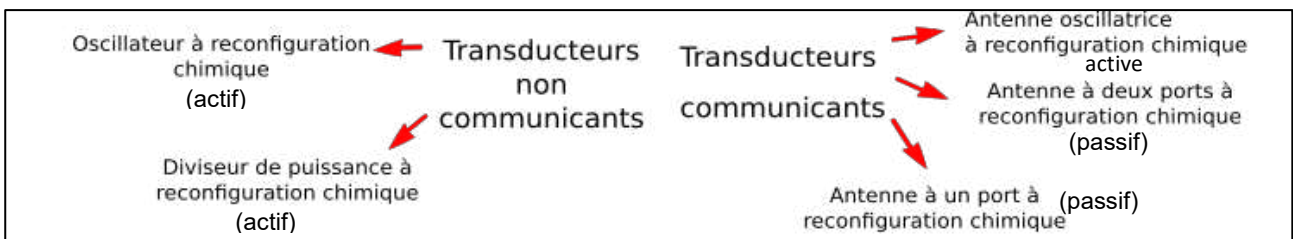


Figure 3-15 : Description des dispositifs réalisés

1. Choix des technologies

L’objectif est de concevoir de nouveaux transducteurs répondant au besoin de mesures des variations physico-chimiques et de transmission directe à un système.

La technologie microruban a été sélectionnée. La Figure 3-16 a) fait apparaître une vue en coupe de cette technologie avec une bande métallique supérieure et un plan de masse inférieure séparé d’un substrat diélectrique de permittivité relative généralement inférieure à 10 et d’épaisseur h .

La technologie microruban présentée Figure 3-16 b) fait apparaître la direction des champs E et H se propageant à un instant t .

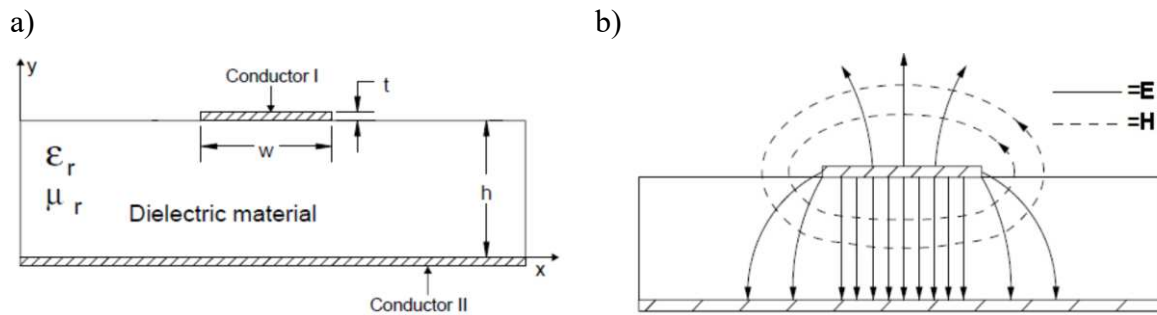


Figure 3-16 : a) Description d'une ligne microruban avec les dimensions et paramètres clés ; b) description des champs générés

Le premier inconvénient est associé à la propagation du champ électromagnétique dans le substrat. En effet, la modification de la composition d'un matériau adsorbé en surface implique pour un transducteur de maximiser l'interaction du champ électromagnétique avec ce matériau sensible. Afin de répondre à ce critère, l'étude porte sur le couplage entre des résonateurs positionnés en surfaces.

Lorsqu'un résonateur est correctement stimulé à sa fréquence de fonctionnement, il entre en régime de résonance. Afin de caractériser le bon fonctionnement d'un résonateur, un facteur de qualité « Q » a été défini. Il permet de caractériser la capacité de canalisation d'un résonateur par rapport à l'énergie qu'il dissipe et est écrit tel que :

$$Q = 2 \cdot \pi \frac{E_{sys}}{E_{Dis}} \frac{f_0}{\Delta f} \quad (3.1)$$

Ou E_{sys} est l'énergie canalisée par le résonateur et E_{Dis} représente les pertes de fonctionnement. L'égalité " $\frac{f_0}{\Delta f}$ " fait apparaître un résonateur comme un filtre passe-bande par sa sélectivité de résonance à une longueur d'onde spécifique. Il sera considéré comme étant plus ou moins sélectif en fonction de la grandeur de ce rapport.

La suite du chapitre débutera par la conception d'un résonateur de surface ou transducteur communicant permettant d'évaluer le composé servant de couche sensible. Une version améliorée de ce dispositif sera ensuite proposée, un transducteur deux ports sera conçu et pour finir, un diviseur de puissance clôturera la section des transducteurs passifs. Les dispositifs actifs seront ensuite présentés.

2. Composant passif

a) Transducteur millimétrique communicant pour caractérisation de couche active

Un substrat de 254 μm d'épaisseur Rogers 5880 (composite PTFE renforcé de microfibres de verre) avec une métallisation en cuivre de 18 μm d'épaisseur est utilisé. Le dispositif est conçu à l'aide du logiciel CST Microwave Studio. L'élément rayonnant rectangulaire de 2,85 mm x 3,37 mm (Figure

3-17) est formé de six bandes de cuivre de 220 µm de largeur, la capacité interdigitée présente un espacement central de 330 µm suivi à droite et à gauche d'un espacement de 167 µm, le dernier espacement mesure 230 µm. Le transducteur/antenne est alimenté par une ligne de cuivre d'impédance 50 Ohm et de 770 µm de large (Figure 3-17).



Figure 3-17 : Description du transducteur communiquant avec **a)** le transducteur **b)** zone de dépôt en bleu.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
3,37	0,33	0,77	0,49	1,04	2,85

Tableau 3-2 : Dimensions du transducteur H.F. communicant (mm)

Le dépôt de la couche active (18 µm) à base de motifs anioniques $[Mo^6Cl_8Cl_6^a]^{2-}$ est simulé afin de recouvrir entièrement le transducteur. Plusieurs valeurs de permittivité associées au matériau recouvrant le dispositif ont été simulées (Figure 3-18).

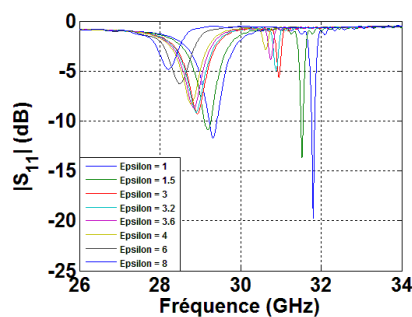


Figure 3-18 : Module du coefficient de réflexion $|S_{11}|$ associé au transducteur suivant différentes valeurs de permittivité.

En premier lieu, l'étude réalisée autour de ce transducteur porte sur la modification de l'adaptation $|S_{11}|$. Le transducteur est ensuite réalisé, sa mesure est présentée Figure 3-19.

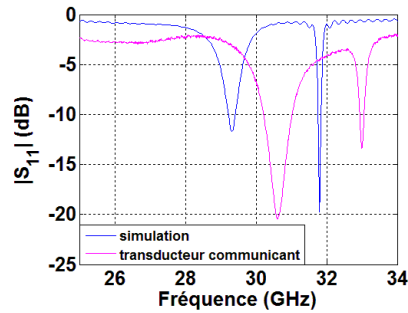


Figure 3-19 : Evolution du module $|S_{11}|$ simulé et mesuré en fonction de la fréquence du transducteur nu (sans dépôt de couche active)

La mesure fait apparaître deux résonances, une première résonance simulée à 29,32 GHz tandis qu'expérimentalement celle-ci apparaît à 30,62 GHz. Concernant la seconde résonance, la simulation la positionne à 31,8 GHz tandis qu'expérimentalement, celle-ci apparaît à 33 GHz. Une erreur relative en fréquence est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$ErreurRelative = \frac{\Delta \text{fréquences}}{\text{fréquence cible}} \quad (3.2)$$

	<i>Première résonance</i>	<i>Seconde résonance</i>
Erreur relative (%)	4,25	3,77

Tableau 3-3 : Erreur relative calculée

Cette erreur provient de la non-simulation d'un réseau d'adaptation du transducteur qui a engendré le glissement en fréquence lors de la connexion du transducteur. Cependant, les valeurs de permittivité peuvent malgré tout être estimées car le comportement restera identique. Il faut néanmoins utiliser un facteur de correction lors du calcul de la permittivité équivalente. Une perte de précision est cependant à déplorer.

Le transducteur a été revêtu par une couche active de motifs anioniques $[Mo_6Cl_8Cl_6^a]^{2-}$ de 18 μm d'épaisseur déposée à partir de $2Cs^+[Mo_6Cl_8Cl_6^a]^{2-}$ par pulvérisation electrospray puis mesurée en épaisseur par ajustement de la focale. Le capteur réalisé a ensuite été placé dans un porte échantillon puis a été protégé d'un cache prévenant la chute potentielle de gouttelettes du parafilm d'étanchéité comme présenté en Figure 3-20. L'échantillon est placé dans un béccher de 70 ml avec un volume de 20 ml de méthanol puis étanchéifié à l'aide du parafilm. Le méthanol s'évapore ensuite naturellement dans le béccher jusqu'à atteindre sa pression de vapeur saturante.

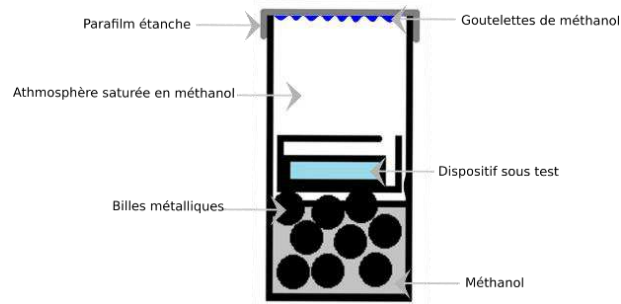


Figure 3-20 : Description de l'expérimentation d'exposition de la couche active déposée sur le capteur communicant

Afin de réaliser les mesures à partir de l'échantillon, celui-ci est sorti du bécber et mesuré à l'aide d'un analyseur de réseaux. Une photographie à l'aide d'un microscope optique aux grossissements x50 et x200, est réalisée par la même occasion. L'échantillon est ensuite repositionné dans le bécber. Les mesures ont été effectuées aux temps d'exposition suivants : 20h, 70h et 94h. L'état de surface après exposition a évolué comme présenté Figure 3-21. Les photographies présentent les morphologies de surface pendant les différentes étapes d'exposition aux vapeurs de méthanol.

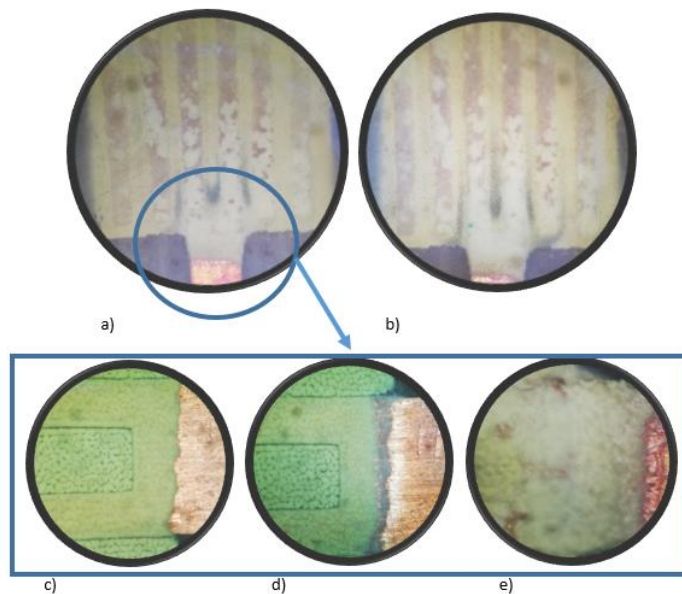


Figure 3-21 : Photographie par microscopie optique avec grossissement x50 lors de l'exposition aux vapeurs de méthanol pendant a) 70h ; b) 94h ; puis avec grossissement x200 c) avant exposition ; après d) 20h et e) 70h d'exposition

Les photographies reportées en Figure 3-21 rendent compte d'une modification de l'état de la surface située au voisinage de la ligne d'accès 50 Ohm en fonction de la durée d'exposition. Lors de la sortie de l'échantillon du conteneur d'exposition, la couche sensible était imprégnée de solvant. Les conséquences des phénomènes d'adsorption ou/et de réactivité chimique impliquant la surface modifiée

sont à envisager dans toutes les formes de modification de signal générées par ce transducteur. On peut d'ailleurs indiquer que même la piste de cuivre semble être impactée par les phénomènes mentionnés ici. Notons seulement que les mesures du capteur en cours d'exposition n'ont pas été réalisées. Les résultats présentés permettent ainsi d'observer le comportement de ce capteur après une forte exposition. De cette manière, les paramètres étudiables sont mis en évidence. En outre, la gamme de variations de permittivité et l'évolution de la structure de la couche sensible sont mises en évidence. La mesure de l'évolution de la fréquence de résonance permet de faire correspondre les valeurs de permittivité relative simulées avec les résultats mesurés en Figure 3-22.

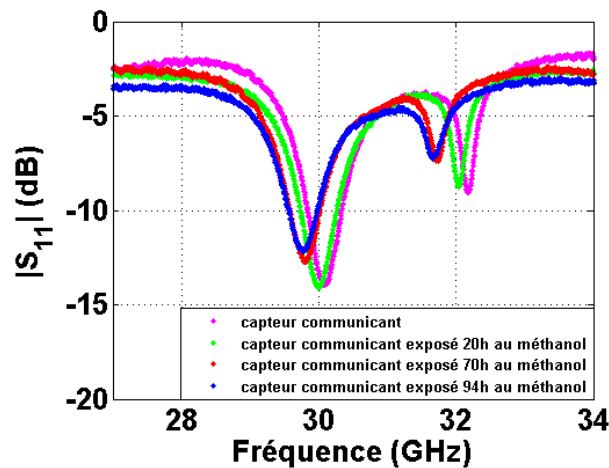


Figure 3-22 : Evolution de $|S_{11}|$ après différents temps d'exposition. En rose : la réponse du capteur communicant avec sa couche active. En vert : après une exposition de 20h du capteur au méthanol.

En rouge : après une exposition de 70h et finalement, en bleu : après une exposition de 94h

La Figure 3-22 présente les résonances mesurées du capteur lors des différentes étapes de l'expérimentation. Une modification de la permittivité relative implique un déplacement de la fréquence de résonance de 30,09 GHz avant l'interaction avec les vapeurs de méthanol, à 29,79 GHz après 70h d'exposition au méthanol. On note une variation de l'adaptation du capteur pendant l'exposition au méthanol, de $|S_{11}| = -13,99$ dB avant exposition au méthanol à $|S_{11}| = -12,73$ dB après 70h d'exposition. Après 70h d'exposition, le paramètre $|S_{11}|$ cesse d'évoluer, en amplitude et en fréquence démontrant la saturation de la couche active. Finalement, le Tableau 3-4 compare les fréquences de résonance mesurées des fréquences de résonance simulées afin de trouver les correspondances avec les valeurs de permittivité.

<i>Transducteur communicant</i>	<i>Première résonance</i>	<i>Seconde résonance</i>	<i>Capteur communicant</i>	<i>Première résonance</i>	<i>Seconde résonance</i>
<i>Référence transducteur</i>	30,61 GHz	33 GHz	<i>Référence capteur</i>	30,09 GHz	32,19 GHz
<i>Après dépôt</i>	30,09 GHz	32,18 GHz	<i>Après exposition (94h)</i>	29,81 GHz	31,71 GHz
<i>(Δf)</i>	520MHz	820 MHz	<i>Delta</i>	280 MHz	480 MHz
<i>Retro-simulation</i>					
<i>Référence rétro-simulée</i>	29,32GHz	31,8GHz		28,97 GHz	30,98 GHz
<i>Référence rétro-simulée (Δf)</i>	28,8GHz	30,98GHz		28,69 GHz	30,05 GHz
ϵ_r estimée	2,5< ϵ_r <2,8			4,3< ϵ_r <4,7	

Tableau 3-4 : Estimation par rétro-simulation des valeurs de permittivité de la couche active

L'erreur relative entre réalisation et simulation mise en évidence précédemment ne permet pas de faire correspondre directement les courbes. C'est pourquoi le décalage de la fréquence de résonance est étudié afin de transposer ce décalage aux simulations. La variation de permittivité peut ensuite être estimée en y associant un facteur de correction représentant un intervalle d'erreur. Celui-ci est présenté Tableau 3-3 et est estimée à 4,25 % pour la première résonance. Un facteur de correction égal à environ 5 % est utilisé pour l'estimation de la permittivité dans le Tableau 3-4.

Finalement, la Figure 3-23 présente la gamme de variation de la permittivité estimée par rétro-simulation de la couche active déposée de 18 μm d'épaisseur allant de $\epsilon_r = 2,7$ avant réaction jusqu'à 4,5 après une exposition de 94h au méthanol.

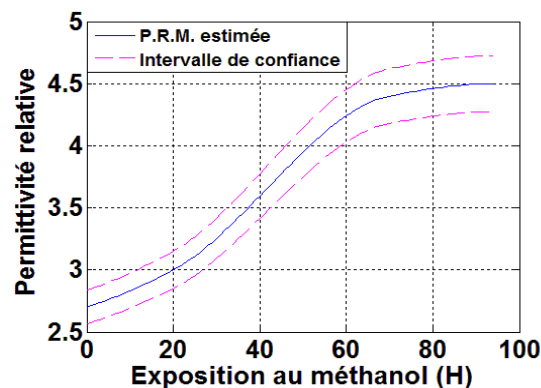


Figure 3-23 : Evolution de la permittivité relative de la couche active de 18 μm d'épaisseur en fonction du temps d'exposition aux vapeurs de méthanol comprenant l'intervalle d'erreur

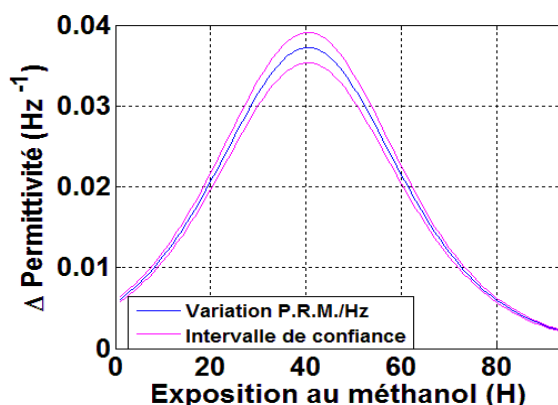


Figure 3-24 : Dérivée de la variation de la permittivité relative comprenant l'intervalle d'erreur

La variation de la permittivité de la couche active fait apparaître une évolution de type 'S' caractérisant une sigmoïde. À partir de cette courbe, la variation de la permittivité de la couche active peut être extraite en appliquant la dérivée de cette sigmoïde comme présenté Figure 3-24. Cette variation de permittivité associée au premier capteur fait apparaître une variation en fréquence de 280 MHz après 94h d'exposition. La variation en fréquence étant provoquée par la variation de permittivité de la couche active, il est alors possible de transposer l'allure de variation observée Figure 3-24 à la variation en fréquence Figure 3-25 a). En dérivant cette courbe, les variations en fréquence induites par les variations de permittivité sont observables Figure 3-25 b).

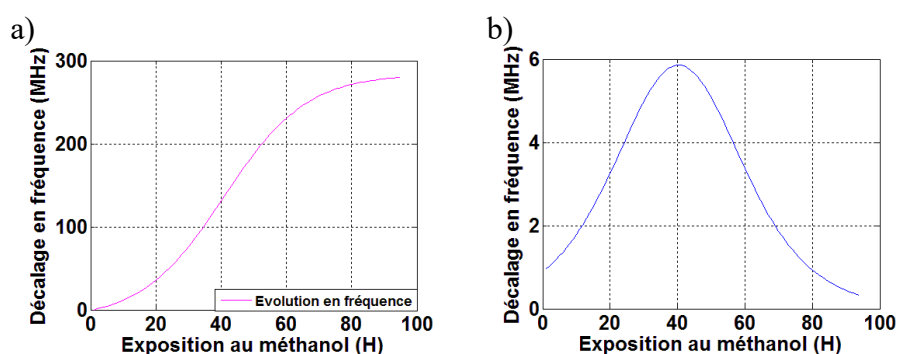


Figure 3-25 : a) Evolution en fréquence du capteur 1 en fonction du temps d'exposition ; b) Variation en fréquence du capteur 1 en fonction du temps d'exposition.

La sensibilité du transducteur peut être mise en évidence par la résolution de l'équation (3.3) avec le résultat présenté Figure 3-26.

$$\text{Sensibilité} = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta f} \quad (3.3)$$

avec $\Delta \epsilon$: les valeurs fournies par la Figure 3-24 et Δf : les valeurs fournies par la Figure 3-25 b).

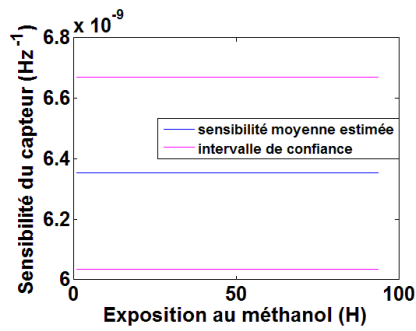


Figure 3-26 : Sensibilité du capteur 1 comprenant l'intervalle d'erreur

b) *Capteur un Port à Reconfiguration Chimique Communicant*

La Figure 3-27 présente le nouveau concept de transducteur permettant d'améliorer le facteur de qualité Q associé à la résonance propre du dispositif. Le transducteur est une cavité résonante rayonnante rectangulaire de 4,19 mm par 6,7 mm. Le réflecteur supérieur est conçu numériquement afin de faire apparaître une impédance forte à l'extérieur et faible au centre dans l'idée de favoriser la propagation transversale de l'onde au sein de la cavité. Un quart d'onde d'adaptation de géométrie elliptique inverse est placé à l'entrée du système. Les dimensions exactes sont présentées Tableau 3-5. Le transducteur est alimenté par une ligne 50 Ohm de 770 μm de large. Sa conception a été réalisée à l'aide du logiciel de simulation CST Microwave Studio.

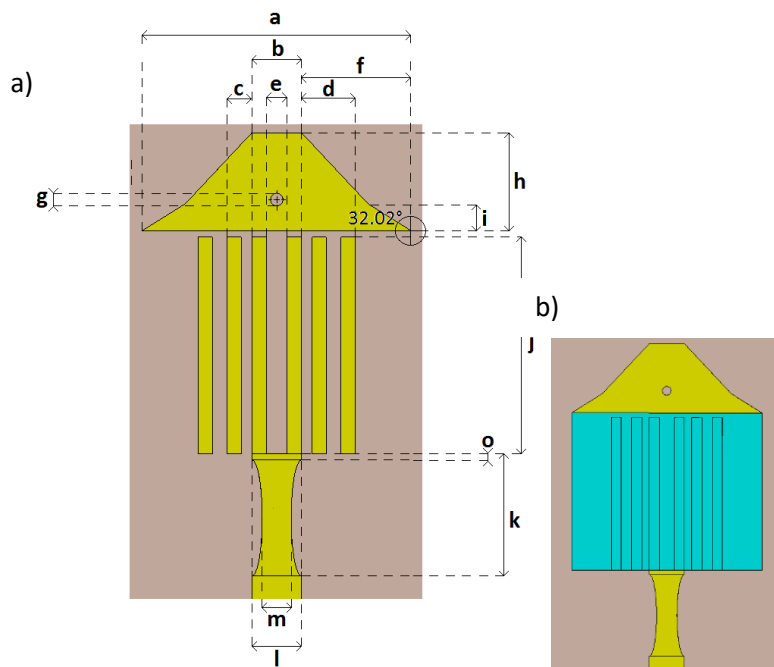


Figure 3-27 : a) Description du transducteur communicant 2 ; b) en bleu, la zone de dépôt de la couche active

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>o</i>
4,19	0,77	0,39	0,84	0,33	1,71	0,2	1,53	0,42	3,37	1,8	0,77	0,45	0,1

Tableau 3-5 : Dimensions du transducteur communicant 2 (en mm)

L'adaptation S_{11} du capteur ayant été améliorée, il fait apparaître une forte variation entre les pôles positif et négatif, comme ce qui est présenté Figure 3-28.

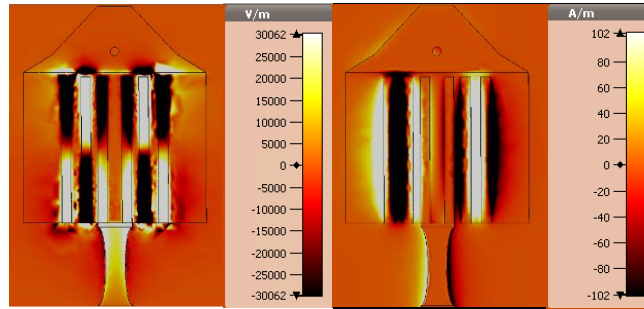


Figure 3-28 : a) champ électrique b) champ magnétique du transducteur 2

Ce transducteur engendre une meilleure sensibilité comparativement au transducteur 1 de 440 %. Le paramètre $|S_{11}|$ est présenté Figure 3-29 et affiche des résonances théoriques étroites.

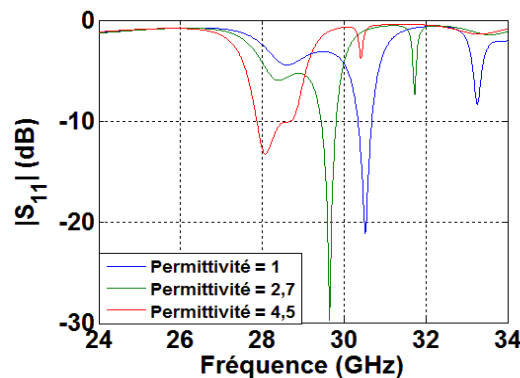


Figure 3-29 : Amplitude $|S_{11}|$ du transducteur 2 suivant différentes valeurs de permittivité- Résultats de simulation

Le transducteur nu résonne à deux fréquences dans la bande 24-34 GHz. Une première résonance à 30,52 GHz avec $|S_{11}| = -21,13$ dB et une seconde résonance présente à 33,26 GHz avec $|S_{11}| = -8,26$ dB. Le transducteur recouvert d'une couche diélectrique de permittivité $\epsilon_r = 2,7$ fait déplacer la première résonance à 29,78 GHz et modifie l'adaptation avec $|S_{11}| = -29,78$ dB. La seconde résonance quant à elle, passe à 31,74 GHz pour une adaptation de -6,78 dB. Avec une valeur de permittivité $\epsilon_r = 4,5$ (représentant la couche active saturée). La première fréquence apparaît à 28,07 GHz avec $|S_{11}| = -13,28$ dB et la seconde résonance à 30,41 GHz avec $|S_{11}| = -3,83$ dB. Ces variations permettent d'établir l'intervalle de sensibilité du capteur 2 présenté Figure 3-30.

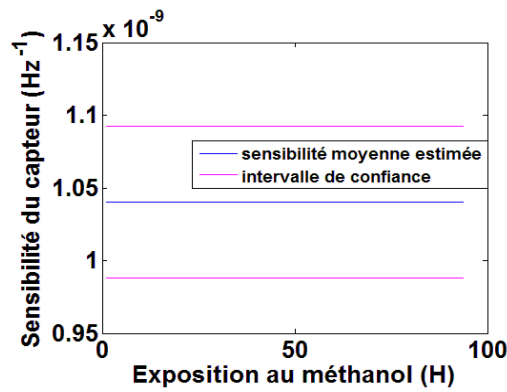


Figure 3-30 : Sensibilité théorique du capteur 2

La fabrication de deux transducteurs a été réalisée. La Figure 3-31 présente une comparaison entre les mesures des deux transducteurs réalisés et du modèle numérique associé.

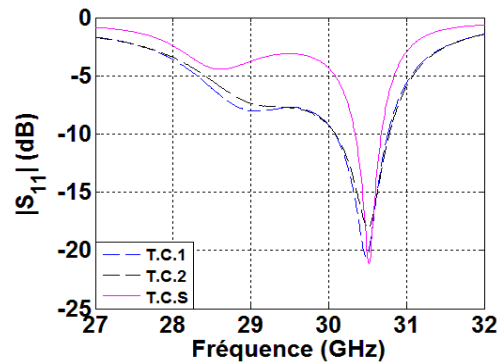


Figure 3-31 : Evolution de $|S_{11}|$ en fonction de la fréquence du transducteur 2. Comparaison théorie/mesure des dispositifs non recouverts de couche active

La Figure 3-31 met en évidence une très bonne adéquation entre mesures et simulations. En effet, l'erreur relative entre la théorie et les mesures est passée de 4,26 % pour le précédent transducteur à 0,08 % dans le cas présent.

Les algorithmes d'apprentissage en profondeur sont extrêmement bien développés dans la reconnaissance d'images. Les transducteurs donnant accès à une information 3D, ils permettent donc par les diagrammes de rayonnement de représenter l'information retranscrite par ces capteurs sous forme d'images. De cette manière, ce type de capteur devient compatible avec les technologies d'intelligence artificielle. Ce qui permettra d'obtenir des analyses extrêmement précises. Dans ce contexte, le diagramme de rayonnement du transducteur est étudié, afin de valider entièrement le modèle. La Figure 3-32 présente le diagramme de rayonnement 3D du transducteur 2 à la fréquence de 30,52 GHz.

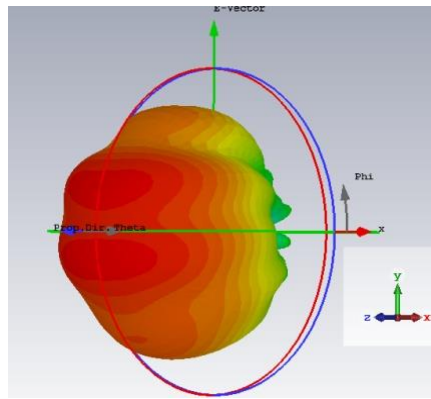


Figure 3-32 : Diagramme de rayonnement 3D du transducteur 2 à 30,52 GHz

Les caractéristiques de ce diagramme de rayonnement sont présentées Tableau 3-6.

<i>Fréquence</i>	<i>30,52 GHz</i>
Efficacité de rayonnement	-0,77 dB
Efficacité totale	-1 dB
Gain réalisé	6,97 dB

Tableau 3-6 : Performance théorique du transducteur 2 non-recouvert de couche sensible

Les deux transducteurs (1^{er} et 2^{ème}) ont été mesurés afin de vérifier la reproductibilité vis-à-vis du modèle numérique. Les mesures ont été effectuées dans la chambre anéchoïque de l'IETR. Les résultats sont reportés dans la Figure 3-33.

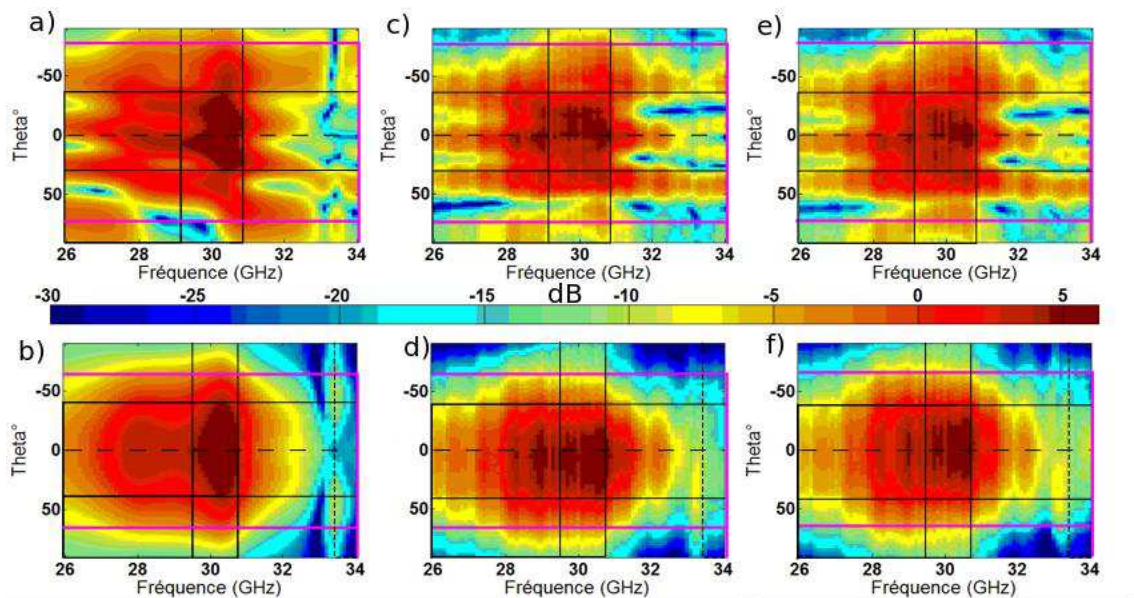


Figure 3-33 : Diagrammes de rayonnement dans le plan : **a)** plan E simulé ; **b)** plan H simulé ; **c)** plan E du 1^{er} transducteur ; **d)** plan H du 1^{er} transducteur ; **e)** plan E du 2^{ème} transducteur 2 et **f)** plan H du 2^{ème} transducteur.

Les différents tracés représentés sur la Figure 3-33 permettent d'établir les zones d'intérêt pour le traitement des images, et donc de l'information. Elles sont bien entendu propres aux lobes analysés.

Dans le cas du lobe généré par ce transducteur, les zones d'intérêt sont présentées telles que :

- Les lignes continues noires encadrent la zone de rayonnement de forte intensité obtenue en simulation avec un gain supérieur à 4,9 dB. Ce cadre est ensuite reproduit sur les deux résultats obtenus afin de rendre visible les différences.

- Lignes continues roses délimitent l'ouverture de la zone de rayonnement de moyenne intensité obtenue en simulation avec un gain compris entre -9 et 4,9 dB.

- La ligne en pointillé central sur l'axe des fréquences permet d'observer la symétrie du rayonnement.

- La ligne en pointillé étroit présenté sur le champ H repère une zone de rayonnement spécifique.

Le repère mis en avant sur le résultat de simulation est ensuite dupliqué sur les résultats des mesures des deux transducteurs fabriqués.

Le champ E est plus étroit qu'en simulation, les intensités sont légèrement inférieures dues aux pertes associées des connecteurs. Les champs H présentent une intensité maximale répartie en fréquence. Les pertes dues au connecteur semblent alors affiner la largeur du lobe. Une légère asymétrie est également observée. Cependant, une forte similitude entre les diagrammes de rayonnement est observable validant la reproductibilité des deux transducteurs fabriqués. En effet, environ 1 dB de différence est mesuré dans l'axe des plans E et H. Cette différence de niveau est justifiée par les pertes induites par les connecteurs.

Le dépôt de la couche active a ensuite été réalisé à la surface des deux transducteurs. Le rendu du dépôt est observable Figure 3-34 et est similaire pour les deux capteurs.

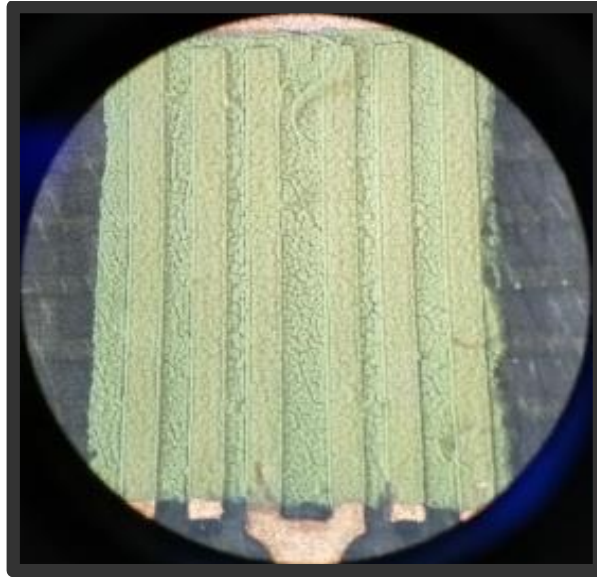


Figure 3-34 : Photographie par microscopie optique avec grossissement $\times 50$ du report de la couche active de $18 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur l'un des deux capteurs de seconde génération

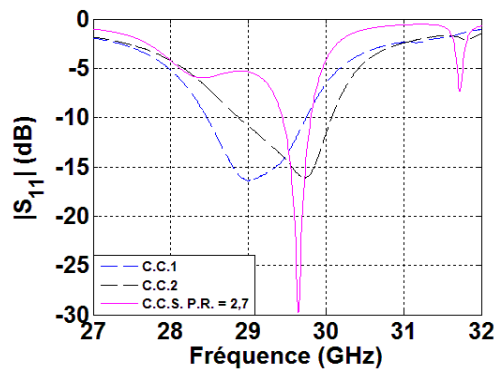


Figure 3-35 : Evolution de $|S_{11}|$ en fonction de la fréquence des deux transducteurs de seconde génération fabriqués, avec le dépôt de la couche active de $18 \mu\text{m}$ d'épaisseur, et comparaison avec le résultat de simulation

La Figure 3-35 présente les mesures de $|S_{11}|$ des capteurs communicants de seconde génération. La mesure fait apparaître un défaut de reproductibilité du dépôt de la couche active. En effet, une erreur relative moyenne entre la valeur de permittivité estimée et les mesures de l'ordre de 1,96 % pour le 1^{er} capteur et de 0,54 % pour le 2^{ème} capteur apparaît. Cette erreur relative est due à plusieurs facteurs. La conception d'une méthode de dépôt dédiée avec moins de degrés de liberté supprimera les écarts en fréquence pour chaque dépôt. C'est pourquoi, aux cours des prochaines analyses des paramètres S, il faudra prendre en considération une erreur relative en fréquence de l'ordre de 2 %. Les contours des différents diagrammes de rayonnement associés aux deux capteurs sont présentés Figure 3-36.

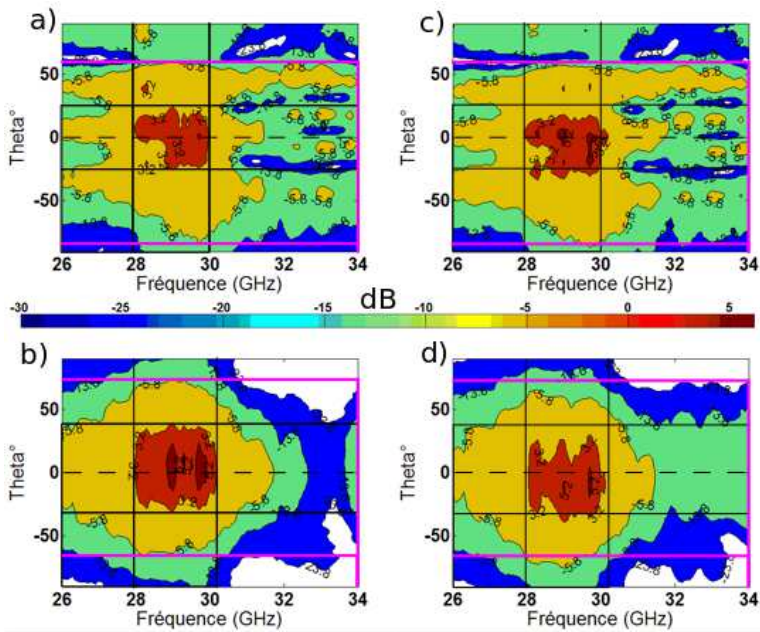


Figure 3-36 : Diagrammes de rayonnement des capteurs communicants après le dépôt de la couche active de $18 \mu\text{m}$ d'épaisseur dans le : **a)** plan E du 1^{er} capteur ; **b)** plan H du 1^{er} capteur ; **c)** plan E du 2^{ème} capteur ; **d)** plan H du 2^{ème} capteur

La Figure 3-36 présente les contours des résultats obtenus en rayonnement après le dépôt de la couche sensible par electro spray sur les deux transducteurs. Les différents repères ont été établis à partir du champ E et H du 1^{er} capteur. On peut finalement observer un dépointage entre les deux dispositifs de 12° sur les champs E et H. En observant les deux diagrammes de rayonnement, de fortes similitudes apparaissent. De légères différences restent observables, mais elles pourront être compensées par l'amélioration de la qualité des dépôts des couches actives.

Afin de caractériser le comportement de la couche sensible vis-à-vis de la capacité de détection sous différentes atmosphères gazeuses, des expositions pendant 24h ont été réalisées avec les solvants organiques : acétonitrile, méthanol, éthanol et propanol, selon la méthode d'exposition présentée Figure 3-37.

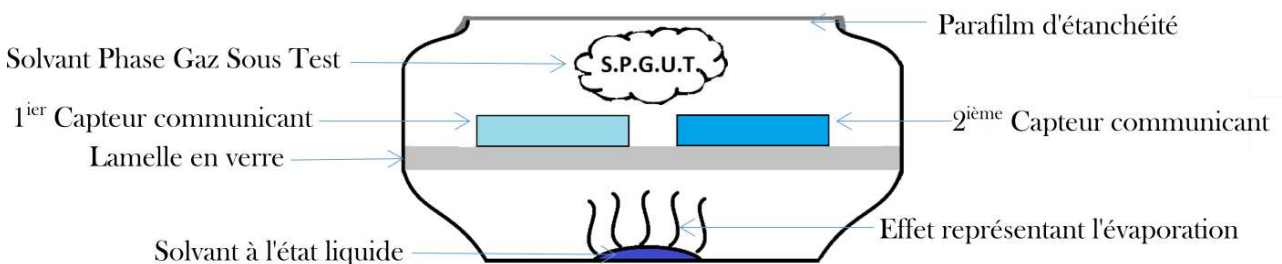


Figure 3-37 : Méthode d'exposition utilisée aux différentes atmosphères gazeuses

Afin d'exposer les capteurs aux solvants en phase gazeuse, un volume de solvant est déposé au fond d'un récipient qui est ensuite fermé hermétiquement à l'aide d'un parafilm. La quantité de solvant déposée est fonction du niveau d'exposition désiré. Les différents solvants sélectionnés pour ces tests

présentent des pressions de vapeur élevées, assurant l'évaporation à température et pression ambiantes.

Pour quantifier le volume de solvant à prélever et afin d'obtenir une concentration contrôlée d'exposition, la loi des gaz parfaits a été utilisée :

$$P.V = n.R.T \quad (3.4)$$

Avec P la pression de travail, V le volume, n la quantité de matière, R la constante des gaz parfaits et T la température. L'unité d'exposition normalisée caractérisant une exposition est décrite selon le rapport de la quantité de molécules cibles par rapport au total des molécules présentes dans l'atmosphère. Selon la valeur obtenue de ce rapport, celui-ci sera exprimé dans l'unité qui valorisera au mieux cette valeur, à savoir en %, ppm, ppb, etc... Le calcul de la pression associée à l'évaporation d'un solvant cible sera obtenu par l'équation (3.5) :

$$P_{Solvant}(n) = \frac{n.R.T}{V} \quad (3.5)$$

Le récipient précédemment présenté a un volume de $191 \times 10^{-6} m^3$, la température de la pièce sous atmosphère contrôlée est de 294,15 Kelvin, la constante des gaz parfaits R vaut $8,3144 J.K^{-1}.mol^{-1}$ et n , est fonction de la masse molaire du solvant étudié, telle que :

$$n = \frac{Masse_{Solvant}(Kg)}{Masse\ molaire_{Solvant}\left(\frac{Kg}{Mol}\right)} = \frac{\rho \times v}{Masse\ molaire_{Solvant}\left(\frac{Kg}{Mol}\right)} \quad (3.6)$$

avec ρ , la masse volumique du solvant et v le volume des solvants. En calculant le rapport de la pression partielle du solvant par rapport à la pression atmosphérique, l'estimation de la concentration en solvant présent dans l'atmosphère de travail peut être obtenue d'après l'équation (3.7) :

$$\% = \frac{P_{Solvant}(Pa)}{P_{atmosphérique}(Pa)} \times 10^2 \quad (3.7)$$

La valeur de la pression le jour de l'expérimentation est telle que : $P_{atmosphérique} = 99700 Pa$. Le Tableau 3-7 regroupe, les valeurs de masse molaire et la masse volumique des différents solvants.

<i>Solvant</i>	<i>Masse molaire</i> $\left(\frac{Kg}{Mol}\right)$	<i>Masse volumique</i> $\left(\frac{Kg}{m^3}\right)$	<i>Température de vaporisation</i> ($^{\circ}C$)
Acétonitrile	0,041053	786	82
Ethanol	0,046069	789	78,4
Méthanol	0,032041	792	64,7
Propanol	0,060090	803	97

Tableau 3-7 : Masse molaire et masse volumique des différents solvants

Le Tableau 3-8 regroupe les résultats des quantités des solvants utilisées les jours d'expérimentation afin de viser une concentration d'environ 8%. Mentionnons que dans le cas de l'acétonitrile, du propanol et de l'éthanol, ces pressions de vapeur calculées sont supérieures à leur pression de vapeur saturante, respectivement égale à 9860, 4200 et 5900 Pa. Dans ce contexte, les pourcentages indiqués entre parenthèses dans le Tableau 3-8 prennent en compte ces valeurs.

<i>Solvants</i>	<i>Volume (µl)</i>	<i>Pression partielle (Pa)</i>	<i>Quantité (%)</i>
Acétonitrile	43	10541	10,6 (9,9)
Ethanol	39	8552	8,6 (5,9)
Méthanol	25	7912	7,9
Propanol	48	8213	8,2 (4,2)

Tableau 3-8 : Quantités de solvant utilisées associées aux pressions partielles des solvants (en %)

Les expositions aux vapeurs de solvant : propanol, éthanol, acétonitrile, méthanol ont ensuite été effectuées avec les capteurs. Les capteurs ont été nettoyés et les couches actives redéposées entre chaque mesure. La Figure 3-38 présente les états de surface des deux capteurs après leur exposition aux différents solvants pendant 24h. Les états de surface sont équivalents pour les 2 capteurs.

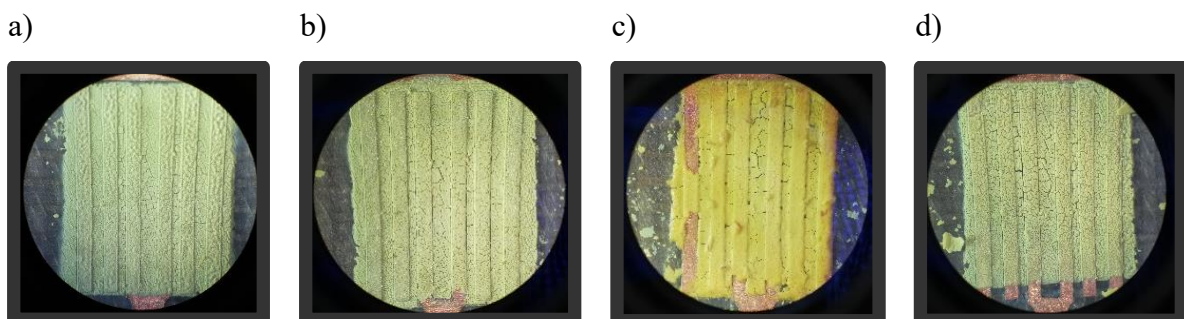


Figure 3-38 : Photographie par microscopie optique avec grossissement x50 pour a) propanol ; b) éthanol ; c) acétonitrile ; d) méthanol après 24h d'exposition.

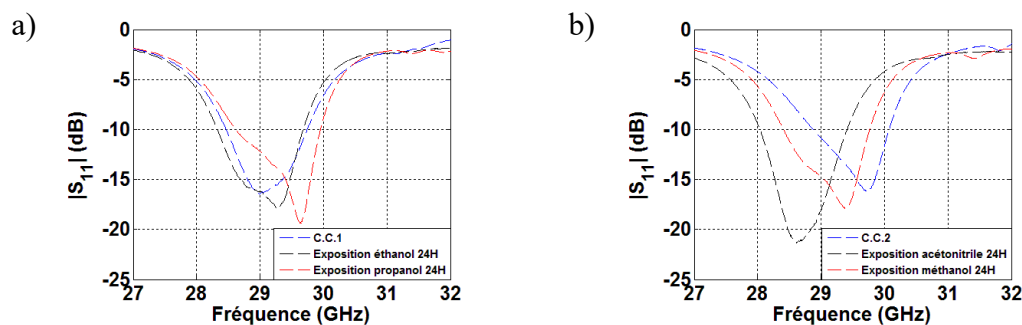


Figure 3-39 : Evolution de $|S_{11}|$ mesurée en fonction de la fréquence pour chacun des 2 capteurs après 24h d'exposition aux différents solvants.

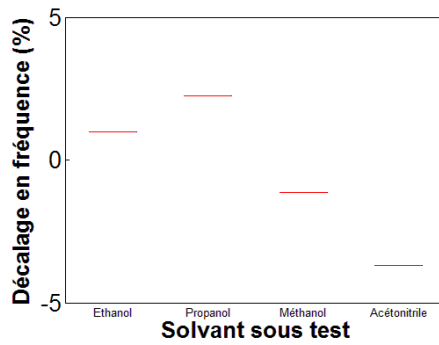


Figure 3-40 : Variation de la fréquence de résonance (%) des capteurs après 24h d'exposition aux différents solvants

La Figure 3-39 présente l'évolution de $|S_{11}|$ en fonction de la fréquence. Les mesures associées à l'exposition aux différents solvants présentent des réponses en $|S_{11}|$ bien distinctes suivant la nature du solvant et les variations sont présentées Figure 3-40. Cependant, si on considère une erreur associée à la méthode de dépôt nécessitant la prise en compte d'un intervalle d'erreur d'environ 2 % (lire supra), alors ces résultats mettent en évidence une modification notable de la permittivité de la couche active pour les capteurs exposés au propanol et à l'acétonitrile. En effet, une réduction de la fréquence de travail de 3,9% est observée lors de l'exposition à l'acétonitrile. La Figure 3-38 c) fait de plus apparaître un changement de couleur ainsi qu'une dégradation de la surface probablement due à l'exposition à l'acétonitrile. Le changement de couleur fait également apparaître le cuivre sous-jacent à la couche active. La Figure 3-41 présente les diagrammes de rayonnement dans les plans E et H. Les illustrations b) et e) de la Figure 3-41 présentent le résultat avec le solvant méthanol. On peut observer de forte modification du diagramme de rayonnement. En effet, la forme du faisceau dans les plans E et H est décalée au travers du shift en fréquence. Le maximum de champ rayonné se situe à la fréquence de 26,7 GHz contre l'intervalle 28-30 GHz pour la référence. Ce résultat est surprenant car le dispositif n'est pas adapté à cette fréquence (voir Figure 3-39 b). Il semble que la couche sensible permette de focaliser le peu d'énergie présent dans la cavité. Les Figures c) et f) présentent les résultats de l'exposition à l'acétonitrile. Une variation moyenne est observée par une réduction du contour de gain maximum ainsi qu'une modification du faisceau dans les plans E et H. Le faisceau présente bien un maximum de rayonnement à la résonance d'adaptation en S_{11} du capteur (de 28 à 29 GHz). Les Figures 3-41 h) et k) présentent l'exposition à l'éthanol. Une modification modérée du diagramme est observable avec un gain maximum dans la zone adaptée du dispositif. Finalement les Figures 3-41 i) et l) présentent les résultats de l'exposition au propanol. On peut observer une très faible variation des diagrammes.

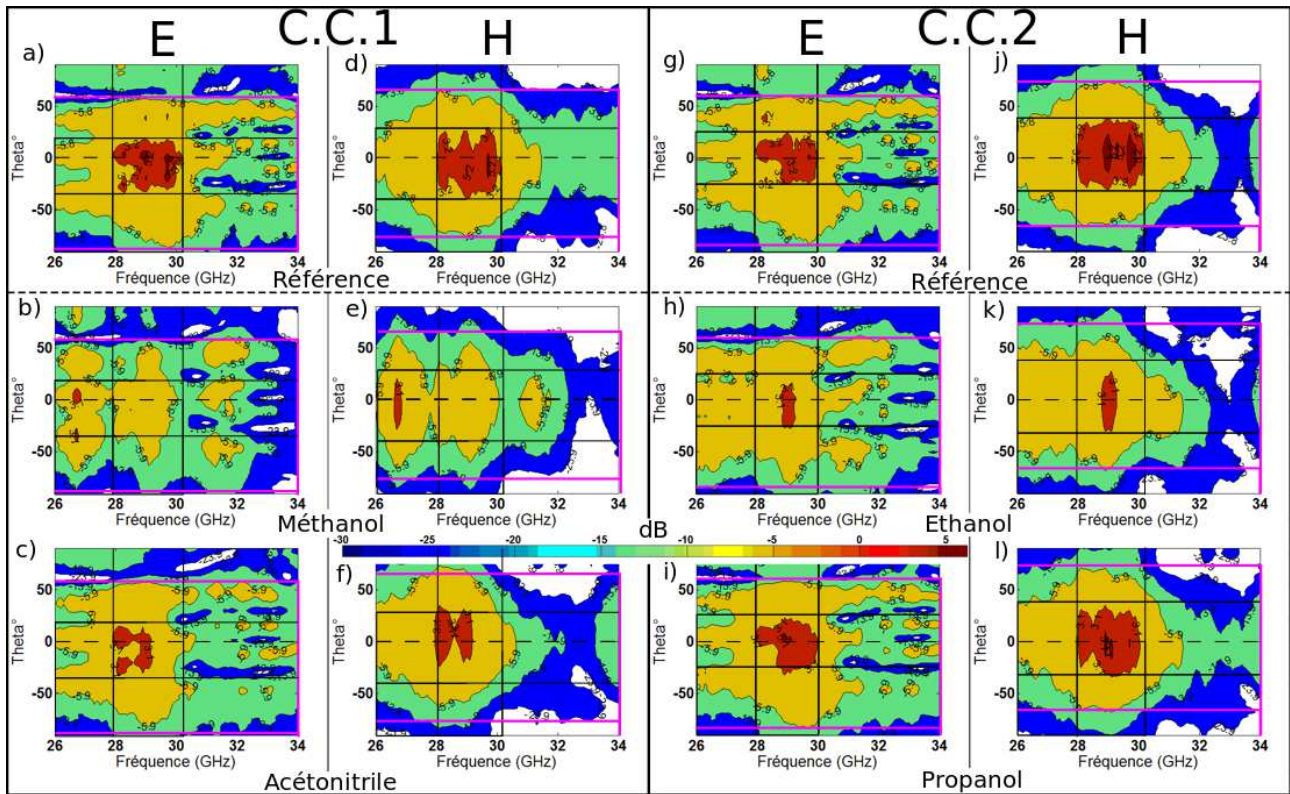


Figure 3-41 : Diagrammes de rayonnement associés aux expositions pendant 24h des deux capteurs communicants aux solvants avec **a)** plan E de référence du 1^{er} capteur ; **b)** plan E après exposition au méthanol ; **c)** plan E après exposition à l’acétonitrile ; **d)** plan H de référence du 1^{er} capteur ; **e)** plan H après exposition au méthanol ; **f)** plan H après exposition à l’acétonitrile **g)** plan E de référence du capteur ; **h)** plan E après exposition à l’éthanol ; **i)** plan E après exposition au propanol ; **j)** plan H de référence du capteur ; **k)** plan H après exposition à l’éthanol ; **l)** plan H après exposition au propanol

La Figure 3-41 permet également d’accéder aux résultats en terme de spécificité. On peut observer les signatures propres obtenues lors des expositions à chacun des solvants. Les réponses mises en évidence sont spécifiques à chaque type de solvants. Les modifications des diagrammes de rayonnement peuvent être qualifiées par une faible variation, une moyenne variation ou une forte variation vis-à-vis des diagrammes de référence. Le Tableau 3-9 présente le gain moyen (équation 3.8) dans la bande de fréquence de chaque capteur après leur exposition pendant 24h aux solvants.

$$Gain\ moyen = \frac{\sum_{f=26\ GHz}^{34\ GHz} \sum_{\theta=-90^{\circ}}^{90^{\circ}} G(f,\theta)}{n} \quad (3.8)$$

avec f : la fréquence, θ : l’angle, n : le nombre de points.

La variation du gain est présentée sous forme de pourcentage par rapport au gain de référence. Les variations entre le plan E et H sont sensiblement similaires.

<i>Capteur</i>	<i>Gain moyen obtenu plan E (échelle linéaire)</i>	<i>Variation par rapport à la référence (%)</i>	<i>Gain moyen obtenu plan H (échelle linéaire)</i>	<i>Variation par rapport à la référence (%)</i>
C.C.1	40,41		39,79	
Méthanol	19,08	52,8	18,49	53,5
Acétonitrile	30,55	24,4	29,97	24,7
C.C.2	45,16		46,15	
Propanol	40,31	10,3	39,77	13,8
Ethanol	29,51	34,7	29,32	36,5

Tableau 3-9 : Gain moyen rayonné associé aux variations du gain de référence en fonction de l'exposition

c) *Capteur à deux ports à reconfiguration chimique*

Dans l'objectif de concevoir un capteur communicant autonome, un transducteur communicant à deux ports inspiré de la technologie précédente a été conçu à l'aide du logiciel CST Microwave Studio. Les Figures 3-42 a) et 3-42 b) présentent respectivement le transducteur à deux ports ainsi que la zone de dépôt en bleu de la couche active.

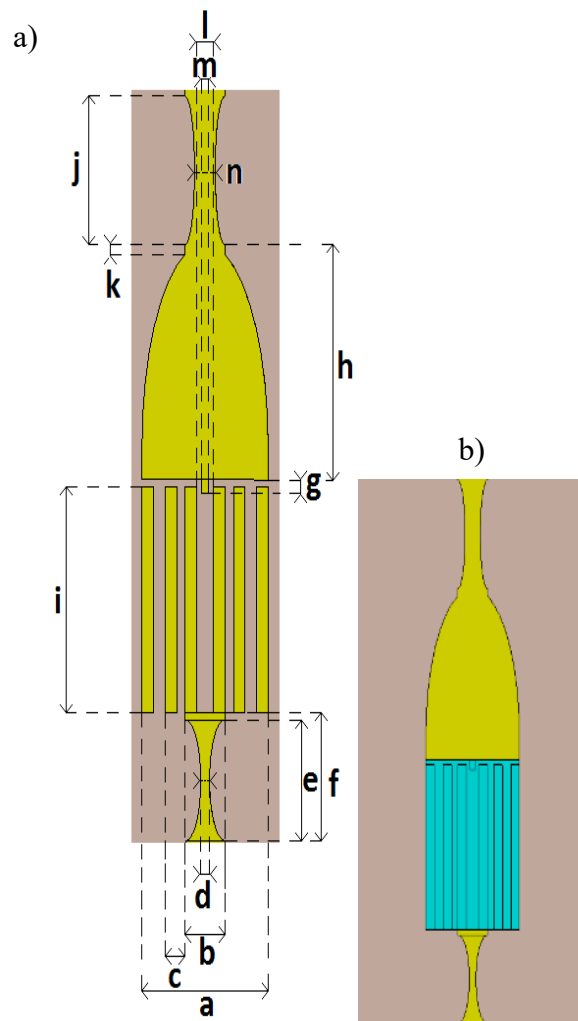


Figure 3-42 : Description du transducteur communicant à deux ports.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>
2,44	0,77	0,39	0,17	1,8	1,9	0,2	3,5	3,37	2,2	0,15	0,33	0,13	0,396

Tableau 3-10 : Dimensions du transducteur communicant à deux ports (en mm)

Les champs électrique et magnétique générés par ce dispositif sont présentés Figure 3-43 et augurent d'intensités plus modérées dues à la transmission d'une partie de la puissance injectée. En effet, la circulation du champ électromagnétique ne permet pas d'obtenir des intensités extrêmes dues à la transmission de l'onde électromagnétique vers le second port. Le diagramme de rayonnement étant directement relié aux champs électrique et magnétique, la sensibilité ainsi que le gain de ce dispositif se trouveront donc atténués comparativement à ceux du dispositif précédent.

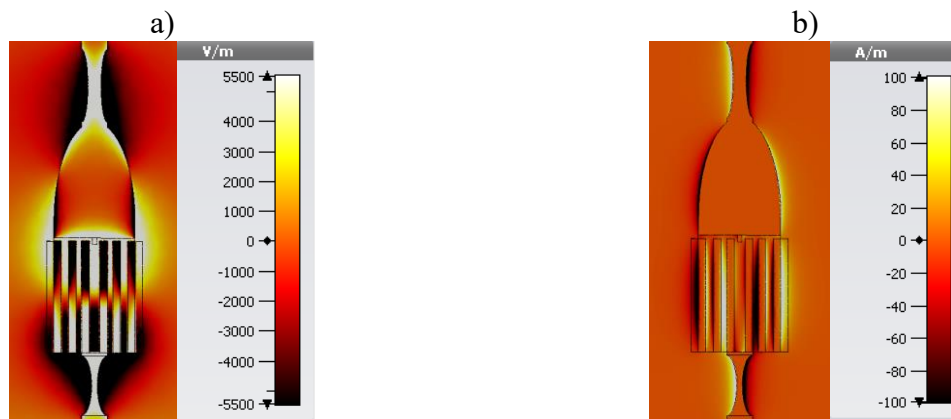


Figure 3-43 : a) champ électrique et b) champ magnétique à la fréquence de 29,14 GHz

La Figure 3-44 présente les paramètres S simulés de ce nouveau dispositif.

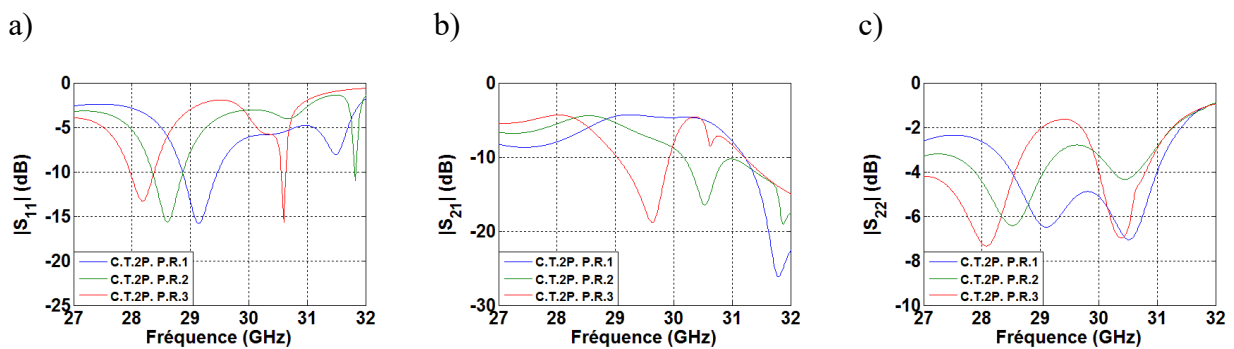


Figure 3-44 : Paramètres S suivant a) $|S_{11}|$; b) $|S_{21}|$; c) $|S_{22}|$ du transducteur à deux ports

Le Tableau 3-11 regroupe les valeurs utiles à la lecture de la Figure 3-44.

	$ S_{11} $	$ S_{21} $	$ S_{22} $
<i>Première résonance [P.R.1] (GHz) avec permittivité simulée = 1</i>	29,14	31,79	29,1
<i>Première résonance [P.R.2] (GHz) avec permittivité simulée = 2,7</i>	28,61	30,53	28,53
<i>Première résonance [P.R.3] (GHz) avec permittivité simulée = 4,5</i>	28,18	29,63	28,08
<i>Différence [P.R.2] - [P.R.3] (MHz)</i>	430	900	450
<i>Différence [P.R.2] - [P.R.3] (%)</i>	1,5	2,95	1,58
<i>Différence [P.R.1] - [P.R.2] (%)</i>	1,82	4,13	1,96

Tableau 3-11 : Valeurs utiles de lecture des paramètres S

Finalement la Figure 3-45 présente les sensibilités théoriques.

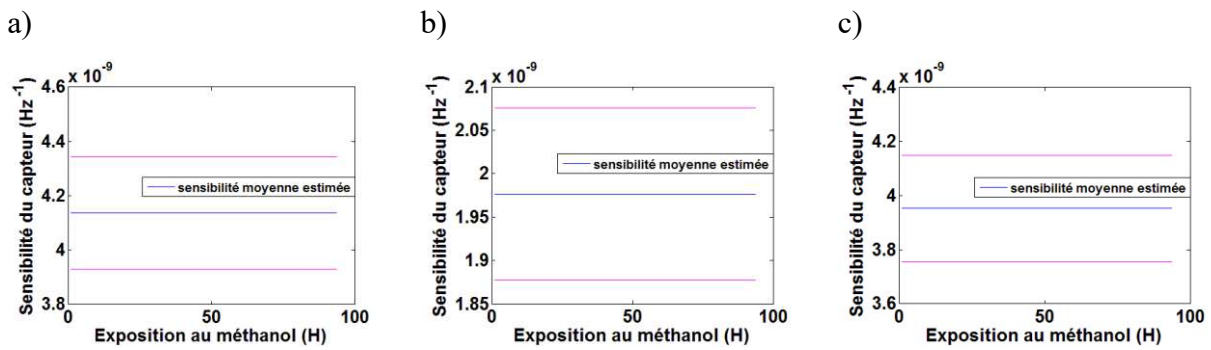


Figure 3-45 : Sensibilités théoriques associées aux différents paramètres S

La Figure 3-46 présente le diagramme de rayonnement 3D du dispositif nu de toute couche active. Nous pouvons observer une différence engendrée par la transmission d'une partie du signal modifiant la forme du champ rayonné.

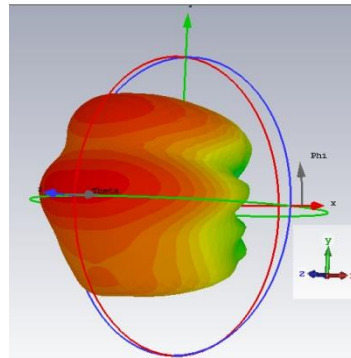


Figure 3-46 : Diagramme de rayonnement 3D associé au transducteur à deux ports

Le Tableau 3-12 présente les performances de ce nouveau dispositif. L'efficacité de rayonnement se trouve inchangée, cependant, le gain a diminué passant de 7 dB à 5,1dB.

Fréquence	30,6 GHz
Efficacité de rayonnement	-0,76 dB
Efficacité totale	-3,6 dB
Gain réalisé	5,1 dB

Tableau 3-12 : Performances théoriques du capteur à deux ports, nu de toute couche active

La Figure 3-47 compare les paramètres S de 2 dispositifs fabriqués à ceux simulés (en rose). Les deux transducteurs fabriqués et non chargés par la couche active permettent d'étudier la reproductibilité des résultats. Deux connecteurs ont été placés aux deux extrémités des deux transducteurs. Nous pouvons constater que les résultats du transducteur 1 sont les plus en adéquation avec ceux qui sont issus de la simulation. Des écarts sont malgré tout présents en raison de la plus haute complexité du dispositif.

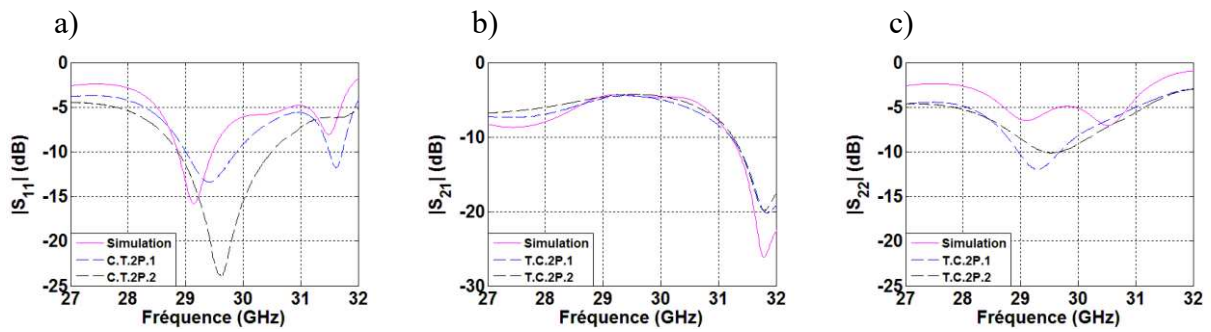


Figure 3-47 : Paramètres **a)** $|S_{11}|$; **b)** $|S_{21}|$; et **c)** $|S_{22}|$ des résultats de simulation et de mesure

Le Tableau 3-13 met en évidence les valeurs clefs associées à la lecture de la Figure 3-47.

$ S_{11} $	<i>Simulation</i>	<i>C.T.2P.1</i>	<i>C.T.2P.2</i>
Fréquence moyenne à -10 dB(GHz)	29,18	29,45	29,67
Bande passante à -10 dB (%)	3,02	3,32	5,46
Erreur sur la fréquence de la première résonance entre mesure/simulation (%)		0,93	1,68

Tableau 3-13 : Valeurs utiles associées à l'interprétation du paramètre $|S_{11}|$ des deux capteurs à deux ports

Le 2^{ème} transducteur présente le plus fort désaccord par rapport aux résultats de simulation. Il existe donc un problème de reproductibilité au niveau de la fabrication par la technique de gravure laser.

Le paramètre $|S_{21}|$ aide à la compréhension du diagramme de rayonnement mesuré et présenté Figure 3-49. En effet, en comparant la puissance injectée dans le système à la puissance transmise, il est possible d'estimer la puissance rayonnée associée au diagramme de rayonnement. La Figure 3-48 transpose les valeurs de $|S_{21}|$ en décibel en un taux de transmission en pourcentage facilitant sa lecture.

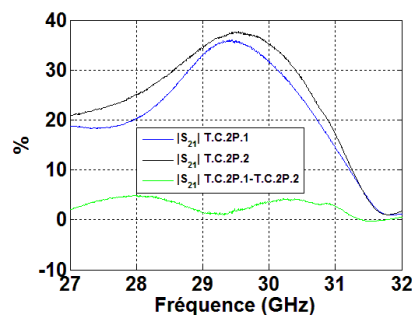


Figure 3-48 : Taux de transmission (en %) des deux transducteurs à deux ports, ainsi que la différence en transmission entre les deux transducteurs

Les diagrammes de rayonnement ont été mesurés (Figure 3-49). Le 2^{ème} transducteur présente de légère différence entre 28 et 32 GHz dans le plan H. La faible adaptation de $|S_{11}|$ et le plus haut niveau

de transmission $|S_{21}|$ du 2^{ème} transducteur provoque une diminution du gain. Nous pouvons aussi observer une différence entre les deux dispositifs réalisés malgré la même technique de gravure utilisée, mais les mesures restent conformes aux résultats de simulation.

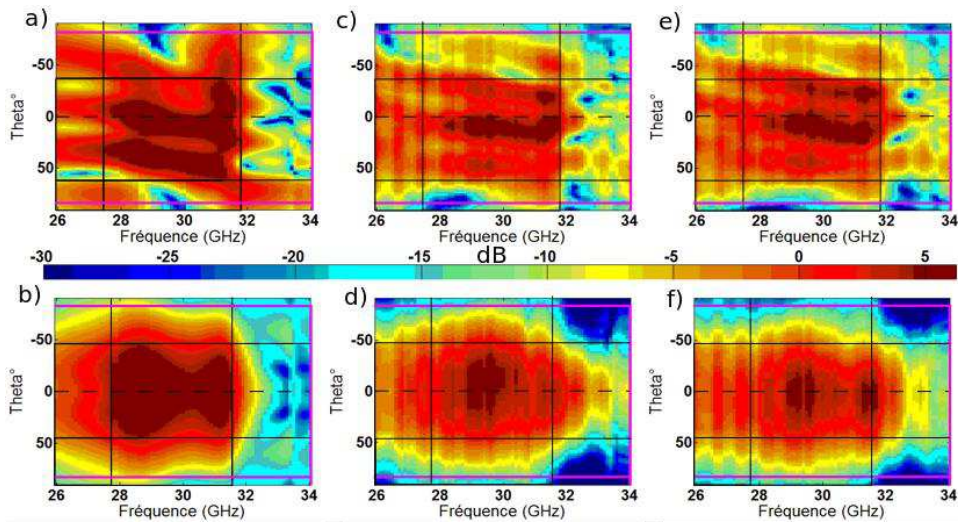


Figure 3-49 : Diagrammes de rayonnement du **a)** plan E simulé ; **b)** plan H simulé ; **c)** plan E du 1^{er} transducteur ; **d)** plan H du 1^{er} transducteur ; **e)** plan E du 2^{ème} transducteur et **f)** plan H du 2^{ème} transducteur

Le Tableau 3-14 présente une comparaison à la fréquence de 29 GHz des résultats obtenus en mesure et en simulation. Les valeurs de mesures présentées intègrent les pertes de la connectique.

<i>Fréquence</i>	<i>Simulation</i>	<i>Mesure</i>
29 GHz	5,17 dB (4°) (gain réalisé)	1 ^{er} transducteur = 3,7 dB (6°) 2 ^{ème} transducteur = 4,2 dB (8°) (intégrant les pertes du connecteur)

Tableau 3-14 : Comparaison performances théoriques / mesures du diagramme de rayonnement

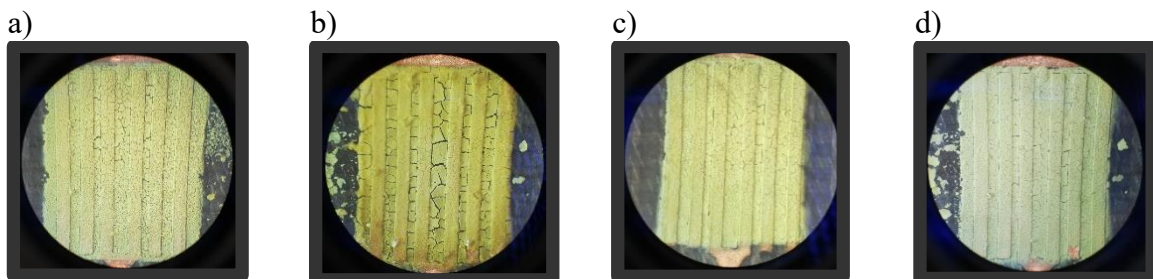


Figure 3-50 : Photographie par microscopie optique avec grossissement x50 pour des circuits à deux ports revêtus d'un film de Mo₆Cl₁₄²⁻ de 18 μm d'épaisseur et après 24h d'interaction avec différents solvants : **a)** Méthanol ; **b)** Acétonitrile ; **c)** Ethanol ; **d)** Propanol

La Figure 3-50 présente les états de surface après leurs expositions pendant 24h aux différents solvants. Nous pouvons observer que les couleurs des surfaces sont différentes pour chaque exposition. La Figure 3-51 présente l'évolution des paramètres S après 24h d'exposition aux solvants.

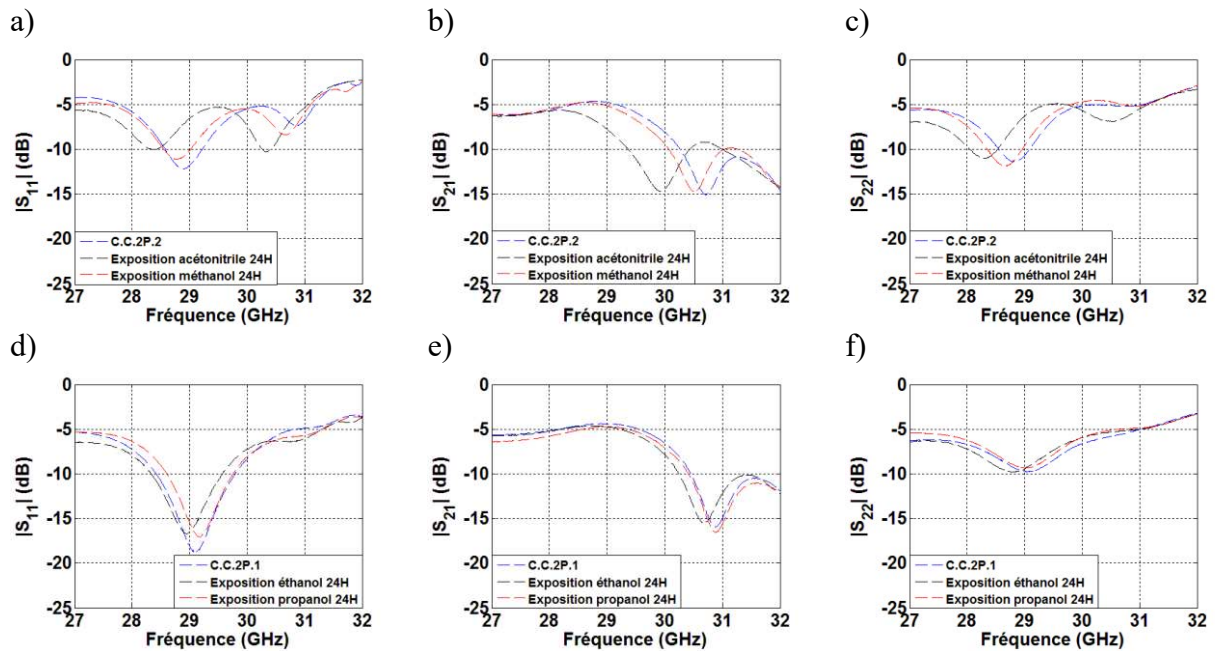


Figure 3-51 : Evolution des paramètres S expérimentaux des deux circuits à deux ports après exposition pendant 24h aux différents solvants: **a) b) c)** du 1^{er} capteur au méthanol et à l'acétonitrile ; **d) e) f)** du 2^{ème} capteur à l'éthanol et au propanol

La Figure 3-52 présente les décalages en fréquence suite à l'exposition aux différents solvants en référence de la fréquence propre de résonance du circuit à deux ports non exposé.

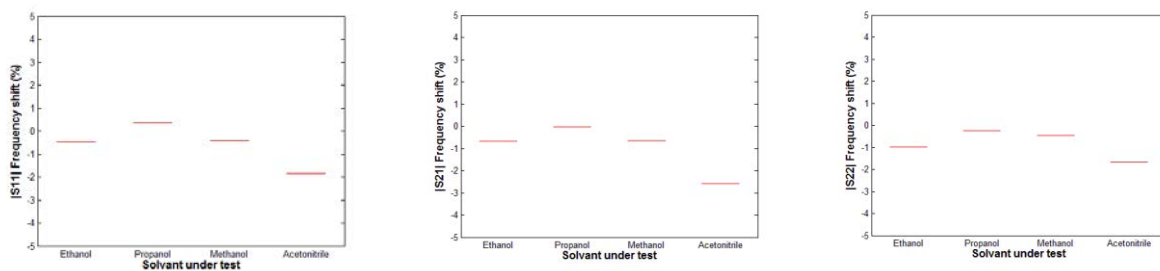


Figure 3-52 : Variation (en %) du décalage fréquentiel des paramètres $|S_{11}|$; $|S_{21}|$ et $|S_{22}|$ des deux capteurs à 2 ports par rapport à la fréquence de résonance avant exposition aux solvants

La Figure 3-53 présente respectivement la comparaison des diagrammes de rayonnement pour le capteur à deux ports n°1 (noté C.C.2P.1) et le capteur à deux ports n°2 (noté C.C.2P.2).

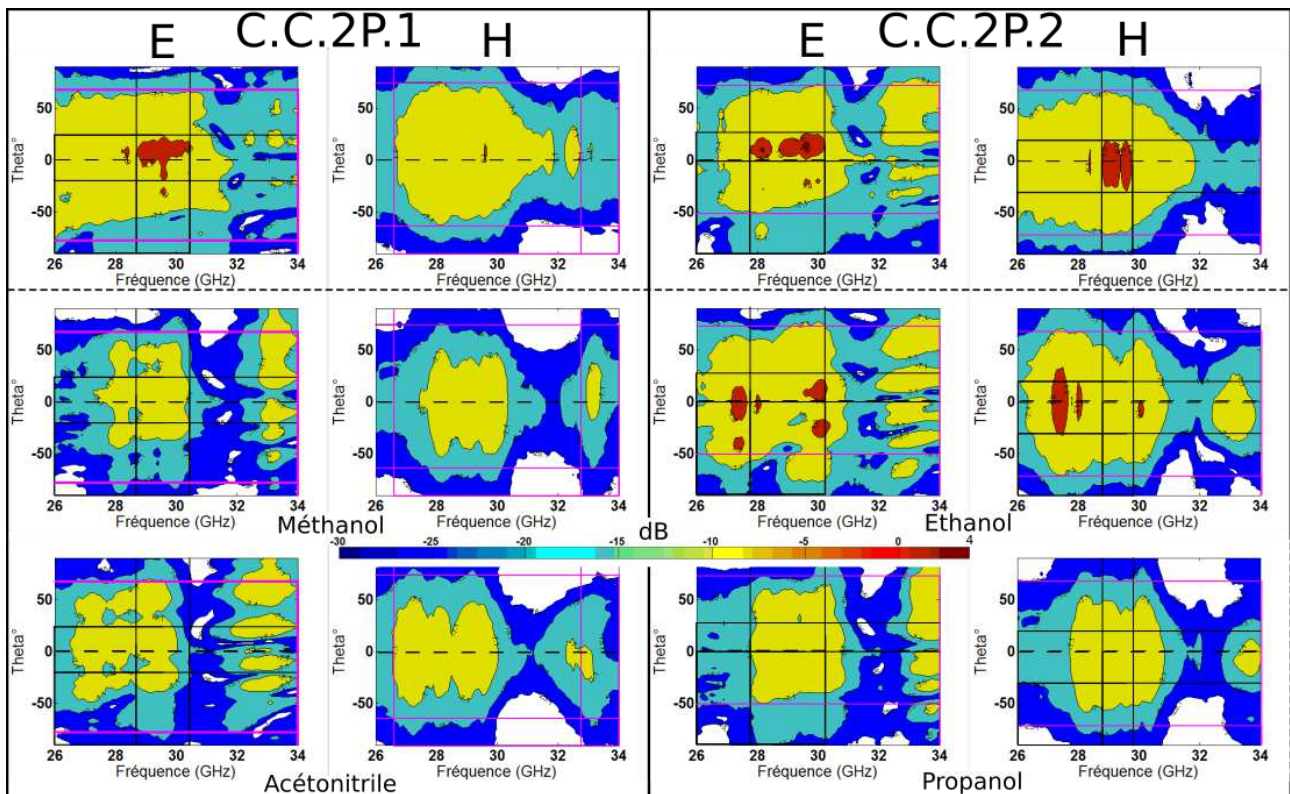


Figure 3-53 : Diagrammes de rayonnement associés aux expositions pendant 24h des capteurs communicants aux solvants avec **a)** plan E de référence du capteur ; **b)** plan E après exposition au méthanol ; **c)** plan E après exposition à l’acétonitrile ; **d)** plan H de référence du 1^{er} capteur ; **e)** plan H après exposition au méthanol ; **f)** plan H après exposition à l’acétonitrile ; **g)** plan E de référence du 2^{ème} capteur ; **h)** plan E après exposition à l’éthanol ; **i)** plan E après exposition au propanol ; **j)** plan H de référence du 2^{ème} capteur ; **k)** plan H après exposition à l’éthanol ; **l)** plan H après exposition au propanol.

Le Tableau 3-15 présente le gain moyen rayonné dans la bande d’intérêt de chacun des capteurs après exposition, un pourcentage de variation par rapport à la référence est donné afin de mettre en évidence la grandeur des variations.

<i>Capteur</i>	<i>Gain moyen rayonné plan E</i>	<i>Variation par rapport à la référence (%)</i>	<i>Gain moyen rayonné plan H</i>	<i>Variation par rapport à la référence (%)</i>
C.C.1	28,61		31,22	
Méthanol	11,33	-60,4	8,23	-73,6
Acétonitrile	14,27	-50,1	9,49	-70,2
C.C.2	34,50		24,8	
Propanol	14,69	-57,4	11,94	-51,9
Ethanol	33,56	-2,7	27,48	+10,8

Tableau 3-15 : Gain moyen rayonné associé aux variations du gain de référence selon l’exposition

Les résultats obtenus présentent des gammes de variation différentes du capteur à un port.

d) *Diviseur de puissance à reconfiguration chimique*

Le circuit présenté Figure 3-54 est un circuit hyper fréquence correspondant à un diviseur de puissance composé d'une entrée n°1 et deux sorties n°2 et n°3. Les diviseurs de puissance dits « classiques » possèdent un rapport de division $R=P2/P3$. L'adaptation d'entrée doit être assurée en fonction du rapport R. La modification du rapport R engendre une modification de l'adaptation d'entrée du dispositif.

Sur la Figure 3-54, le circuit conçu à l'aide du logiciel CST Microwave Studio est constitué de :

- Trois cavités résonantes, chacune ayant une surface globale de $(\frac{\lambda_g}{2})^2$. La cavité centrale est composée de lignes microruban de 100 Ohms mesurant $\frac{\lambda_g}{2}$ à la fréquence de 30 GHz.
- Deux résonateurs 100 Ohms connectés à la ligne 50 Ohms d'entrée pour la réalisation de la capacité interdigitée d'excitation. Les lignes ont une impédance de 100 Ohms afin de favoriser le débordement de champ pour améliorer le couplage entre les résonateurs.
- Deux cavités extérieures qui permettent le couplage de sortie. Elles sont composées d'une capacité interdigitée centrale mesurant $\frac{\lambda_g}{2}$ puis des résonateurs de longueurs inférieures afin d'augmenter la bande passante du dispositif. La propagation d'ondes s'effectuant par couplage, le champ électromagnétique se retrouve fortement influencé pendant la propagation lors de la rencontre avec des milieux de permittivités variables.

En plaçant un matériau avec une permittivité spécifique sur une des cavités de sortie présentées Figure 3-54 b), le circuit devient asymétrique, et permet de contrôler le rapport de puissance R.

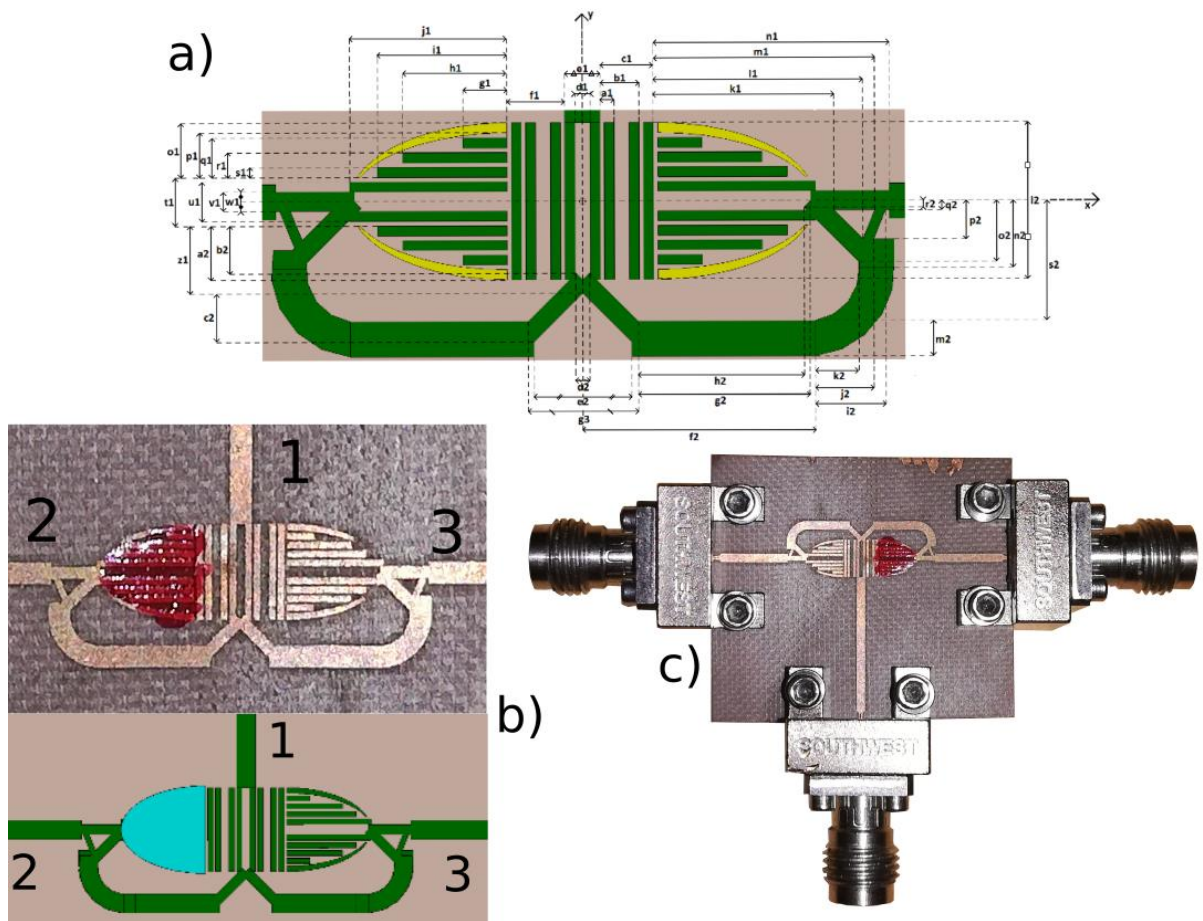


Figure 3-54 : Diviseur à reconfiguration chimique avec a) sa géométrie avec ses dimensions ; b) comparaison entre simulation et réalisation du diviseur ; c) Réalisation du diviseur à reconfiguration chimique.

<i>a1</i>	<i>b1</i>	<i>c1</i>	<i>d1</i>	<i>e1</i>	<i>f1</i>	<i>g1</i>	<i>h1</i>	<i>i1</i>	<i>j1</i>
0,311	0,861	1,172	0,33	0,77	1,27	0,96	2,28	2,83	3,45
<i>k1</i>	<i>l1</i>	<i>m1</i>	<i>n1</i>	<i>o1</i>	<i>p1</i>	<i>q1</i>	<i>r1</i>	<i>s1</i>	<i>t1</i>
4,39	4,58	4,84	5,16	1,19	0,97	0,86	0,54	0,22	0,435
<i>v1</i>	<i>w1</i>	<i>z1</i>	<i>a2</i>	<i>b2</i>	<i>c2</i>	<i>d2</i>	<i>e2</i>	<i>u1</i>	<i>g3</i>
0,42	0,42	1,48	1,19	1,03	1,07	0,296	2,14	0,87	2,42
<i>f2</i>	<i>g2</i>	<i>h2</i>	<i>i2</i>	<i>j2</i>	<i>k2</i>	<i>l2</i>	<i>m2</i>	<i>n2</i>	<i>o2</i>
5,10	3,79	3,64	1,54	1,28	0,95	3,44	0,77	1,46	1,36
<i>p2</i>	<i>q2</i>	<i>r2</i>	<i>s2</i>						
0,85	0,21	0,148	2,64						

Tableau 3-16 : Dimensions du diviseur (mm)

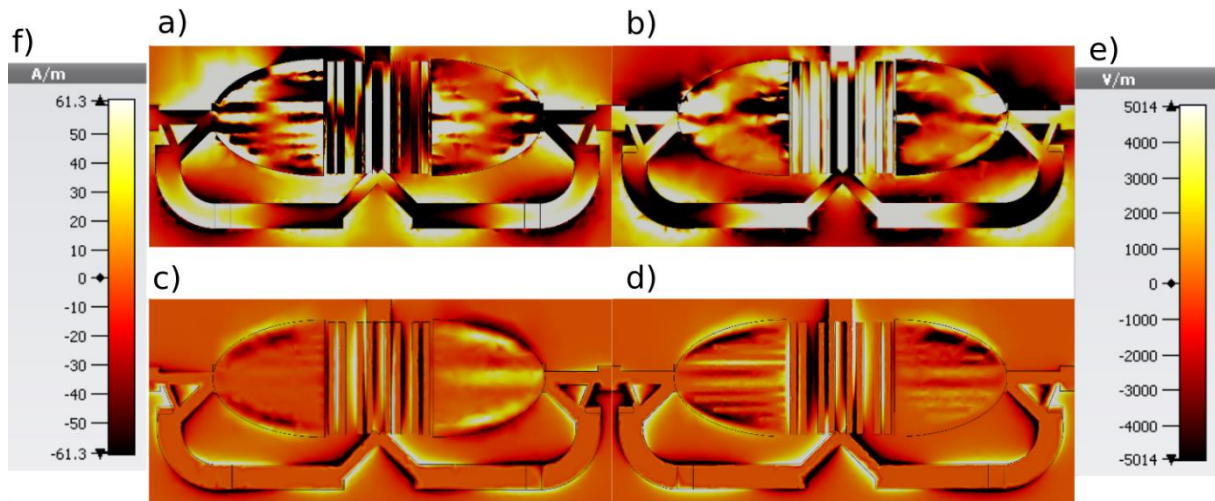


Figure 3-55 : **a)** champ électrique avec permittivité égale à 2,7 ; **b)** champ électrique avec permittivité égale à 1 ; **c)** champ magnétique avec permittivité égale à 2,7 ; **d)** champ magnétique avec permittivité égale à 1.

Le circuit sans couche sensible est parfaitement équilibré. On peut l'observer par la présence de champ intense au sein de la cavité. Les résonateurs de même nature fonctionnent de la même manière et ils partagent les champs d'une manière constructive générant une division 50/50. Lors de l'ajout de la couche sensible, la cavité résonante se retrouve déstabilisée. Les Figures 3-55 a) et b) comparent les champs électriques pour des valeurs de permittivité simulées de 1 et 2,7. Pour la valeur de permittivité égale à 1, on peut observer un équilibre électromagnétique caractérisé par une symétrie de répartition du champ électrique. Lors de l'augmentation de la permittivité à 2,7, l'équilibre électrique est rompu et observable sur la partie supérieure gauche de sortie du dispositif. Concernant le champ magnétique on peut observer au sein de la cavité de résonance centrale (Figure 3-55 d) une asymétrie vis-à-vis de sa répartition. Ces effets sont dus aux désharmonies générant alors des oppositions de phase dans la cavité résonante. Comme la symétrie est rompue le circuit dirige l'énergie favorablement dans une direction favorisant l'équilibre de la cavité résonante.

La Figure 3-56 a) ci-dessous fait apparaître les résultats de simulation des paramètres S qui montrent toujours une adaptation d'entrée pour des valeurs de permittivité égales à 1, 2,7 et 4,5 du matériau utilisé dans la bande 25 à 28 GHz. Il s'agit d'un comportement original de ce diviseur.

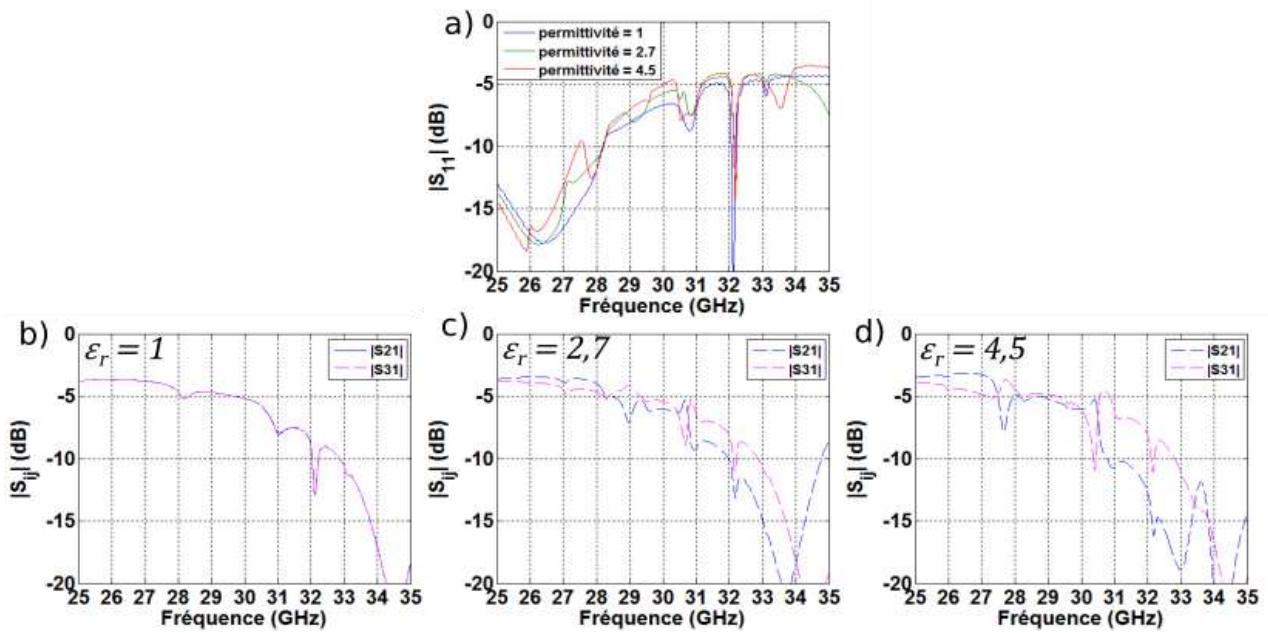


Figure 3-56 : Paramètres S simulés avec **a)** Paramètre $|S_{11}|$; **b)** $|S_{21}|$ en bleu et $|S_{31}|$ en rose pour une permittivité de 1 ; **c)** $|S_{21}|$ en bleu et $|S_{31}|$ en rose pour une permittivité de 2,7 ; **d)** $|S_{21}|$ en bleu et $|S_{31}|$ en rose pour une permittivité de 4,5

Les Figures 3-56 b) c) d) présentent la division de la puissance en fonction des différentes valeurs de permittivité. Plus la permittivité du matériau sensible croît et plus l'inégalité entre les puissances de sortie apparaît. Entre 25 et 28 GHz, la division de puissance fait apparaître une symétrie de -3,8 dB sur chaque port ainsi que -3,6 dB à la fréquence de 26 GHz. Les pertes associées sont donc égales à 0,8 dB (considérées dans le domaine millimétrique comme étant faibles). À noter que la tangente de pertes du substrat utilisé pour la simulation est égale à 1×10^{-3} . Les permittivités de 2,7 et 4,5 font ensuite apparaître les paramètres $|S_{21}|$ et $|S_{31}|$ égaux à -3,47 dB et -3,88 dB puis -3,4 dB et -4,5 dB respectivement. La dissymétrie de la cavité fait apparaître en Figure 3-57 un écart croissant entre les puissances transmises dû à l'augmentation de la permittivité de la souche sensible.

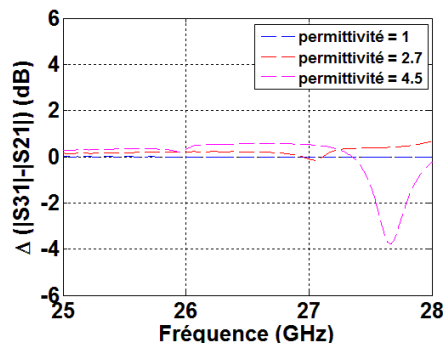


Figure 3-57 : Ecart de transmission

À noter qu'à la fréquence de 27,65 GHz, une valeur finale de 4 dB apparaît pour une variation de la permittivité de 1,8 ($= 4,5 - 2,7$). Le Tableau 3-17 récapitule les valeurs pertinentes.

<i>Fréquence (GHz)</i>	<i>Permittivité</i>	$ S_{11} $ (dB)	$ S_{21} $ (dB)	$ S_{31} $ (dB)	$R=P2/P3$ en dB	<i>Sensibilité</i>
26	1	-17,5	-3,6	-3,6	0	
26	2,7	-17	-3,5	-3,9	0,4	0,39
26	4,5	-16	-3,4	-4,5	1,1	
27,7	1	-13,6	-4,1	-4,1	0	
27,7	2,7	-12	-3,7	-4,5	0,8	1,89
27,7	4,5	-11,2	-7,8	-3,6	4,2	

Tableau 3-17 : Valeurs clés des paramètres S simulés du diviseur de puissance

La Figure 3-58 fournit les résultats de mesures. La Figure 3-58 a) présente la réponse du dispositif nu. Les mesures des ports ont été opérées séquentiellement : en mesurant d’abord la transmission S_{21} , puis celle S_{31} . On voit apparaître sur la Figure 3-58 le paramètre d’adaptation S_{11} pour chacune des mesures. En comparaison aux résultats de simulation, les grandeurs d’adaptation restent similaires mais décalées entre 28 et 31,5 GHz. Une nouvelle adaptation est à noter, elle conduit à un décalage de fréquences passant de 25 GHz à 25,84 GHz. Concernant le coefficient de transmission, il est simulé à une valeur de -3,8 dB et passe à -5,54 dB pour le dispositif réalisé, représentant une différence de 1,74 dB. Les pertes associées peuvent être justifiées en partie par les trois connecteurs, cependant le restant des pertes peut être imputé aux pertes métalliques et aussi aux défauts de symétrie du dispositif lors de sa fabrication par gravure laser. En effet, ce défaut génère des incohérences entre résonateurs produisant des ondes en phase destructive ayant pour conséquence d’augmenter les pertes. Le Tableau 3-18 récapitule les valeurs clés issues de ces mesures.

<i>Fréquence (GHz)</i>	$S_{11}(21)/ S_{11}(31)$ (dB)	S_{21} (dB)	S_{31} (dB)
25	-19,28 / -19,28	-5,54	-5,54
26	-9,62/ -9,08	-5,44	-5,95
28	-10,41/-10,39	-5,54	-6,46
30	-15,17 / -15,95	-5,30	-5,57

Tableau 3-18 : Valeurs clés des paramètres S mesuré du diviseur de puissance

La Figure 3-58 b) fait apparaître le comportement du diviseur après avoir déposé le matériau de permittivité relative égale à 4 – 4,5. On voit apparaître un comportement similaire au profil sans dépôt dans la bande 25-28,5 GHz. La réponse du diviseur est modifiée à partir de 28,5 GHz pour la transmission vers le port 2. Les résonateurs et les cavités résonantes ont été dimensionnés à la fréquence de 30 GHz. L’effet de pompage des cavités entre donc en action sur les fréquences proches de 30 GHz. À noter qu’aux fréquences supérieures, des pertes de fonctionnement non négligeables sont

observées, mais elles sont associées à un rapport de division augmenté. Finalement, le Tableau 3-19 regroupe les rapports de division pour les fréquences 29,25 GHz, 30 GHz et 31 GHz en présence du matériau diélectrique.

<i>Fréquence (GHz)</i>	<i>S₂₁ (dB)</i>	<i>S₃₁ (dB)</i>	<i>R=P2/P3 en dB</i>
29,25	-4,71	-7,4	2,69
30	-4,04	-7,64	3,6
31	-6,3	-10,71	4,41

Tableau 3-19 : Rapport de division du diviseur aux fréquences de fonctionnement en présence de la couche diélectrique de permittivité égale à 2,7

En parallèle à cette analyse, les phases du circuit sont représentées sur les Figures 3-58 d) e) et f). Les résultats obtenus étayent les conclusions précédentes, à savoir le défaut de symétrie du dispositif. En effet, un déphasage systématique entre les deux ports de transmission de 10° est présent. Aussi, il reste à noter que ce diviseur en plus d'effectuer une division de puissance, a également un comportement de déphaseur entre les signaux de sortie. Le Tableau 3-20 présente les valeurs de déphasage associées.

<i>Permittivité</i>	<i>Fréquence (GHz)</i>	<i>S₂₁ (°)-S₃₁ (°)</i>
1	29,25	1,9
4,5	29,25	28
1	30	14,25
4,5	30	3,5
1	31	
4,5	31	11,64

Tableau 3-20 : Déphasage généré entre les deux ports de sortie du diviseur de puissance

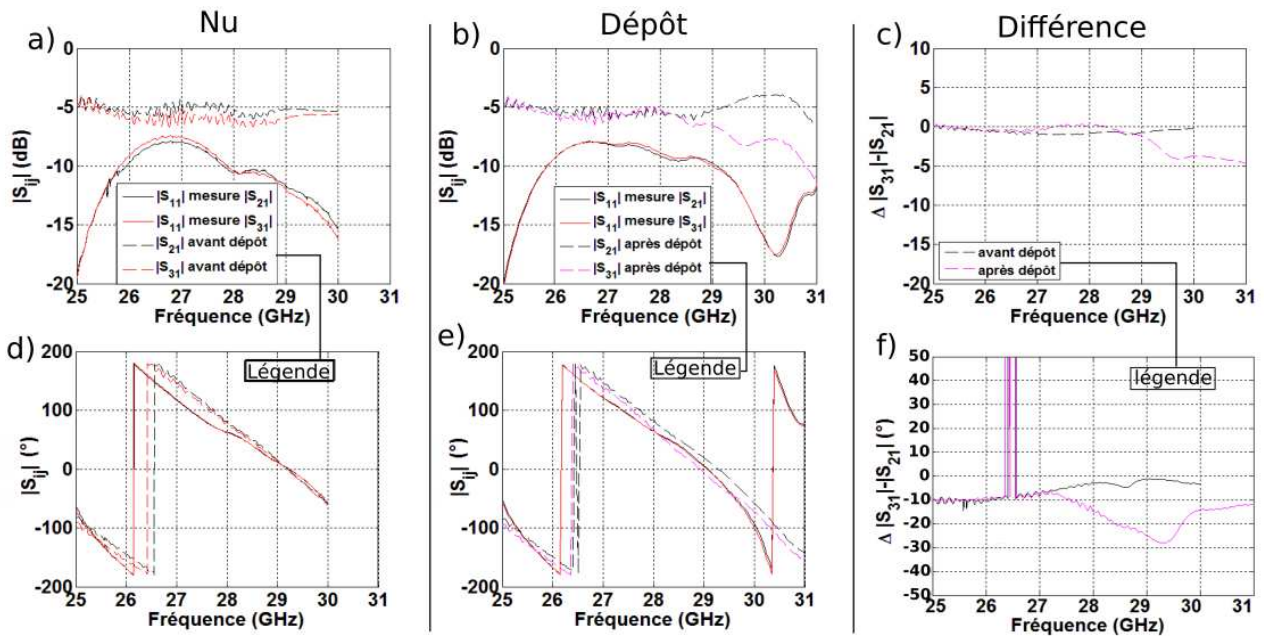


Figure 3-58 : a) Résultats des paramètres S mesurés du dispositif nu ; b) Résultats des paramètres S mesurés du dispositif avec matériau diélectrique de permittivité 4,5 ; c) Différences des phases de la division obtenue sans et en présence du matériau diélectrique

En conclusion, ce dispositif original assure la division de la puissance tout en restant adapté. De plus, il effectue également un travail de déphasage entre chaque port, spécificité intéressante pour la réalisation de réseaux d'antennes. En effet, le déphasage entre signaux, associé à une pondération en amplitude, permet de produire des réseaux à dépointage de faisceaux et à compensation de lobes secondaires. Le Tableau 3-21 présente les valeurs de sensibilité sur la plage de permittivité 1 à 4,5 et la sensibilité étant défini telle que :

$$\text{Sensibilité} = \frac{\Delta \text{Permittivité}}{\Delta \text{Unité de mesure}} \quad (3.9)$$

Fréquence (GHz)	Sensibilité en division de puissance	Sensibilité en phase
26,25	1,3	0,13
30	0,975	0,32
31	0,79	

Tableau 3-21 : Bilan en sensibilité du diviseur de puissance

3. Composants actifs

L'objectif de cette étude est d'associer le matériau décrit précédemment avec des dispositifs microondes pouvant changer d'état en présence d'un agent à détecter.

L'idée, est de communiquer cette information *via* ces dispositifs par voie radio afin d'obtenir des

capteurs communicants.

L'étude s'est orientée vers trois dispositifs :

- Un amplificateur
- Un oscillateur à boucle fermée (à contre-réaction) pouvant délivrer suffisamment de puissance dans le domaine millimétrique et dont la fréquence d'oscillation serait modifiée par la présence de l'agent à détecter.
- Une antenne oscillatrice dont la fréquence d'oscillation serait modifiée par la présence de l'agent à détecter.

La génération de signal radiofréquence est assurée par une simple alimentation continue (DC).

a) *Oscillateur à boucle (oscillateur à contre-réaction)*

La mise au point de l'oscillateur à contre-réaction impose le respect de deux conditions. En effet, la fonction de transfert et le montage à contre-réaction sont présentés équation 3.10 et Figure 3-59.

$$\frac{V_s}{V_1} = \frac{G}{1 - \beta \cdot G} \quad (3.10)$$

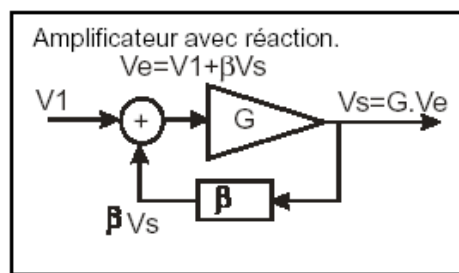


Figure 3-59 : Amplificateur avec rétroaction.^{49, 50}

La condition limite d'oscillation est $\beta \times G = 1$. Avec : G le gain de l'amplificateur et β : coefficient de conditionnement des pertes de contre-réaction. En pratique, cette condition est $\beta \times G > 1$. En effet, à la mise sous tension du montage, le gain de l'amplificateur ne peut passer de zéro (en absence d'alimentation) à sa valeur normale en un temps nul. Lors de sa croissance, la valeur $1/\beta$ est fatalement atteinte et le montage part alors en oscillation ou en blocage. Cette condition impose que β soit positif et que la phase entre la sortie et l'entrée de l'amplificateur soit nulle (à $2k\pi$ près).

Pour vérifier cela, l'introduction de deux ports est nécessaire dans le circuit. Les conditions d'oscillation deviennent alors : $|S_{21}| \gg 1$, $|S_{11}| \ll 1$ et la phase de $|S_{21}|$ doit être nulle. Cette optimisation peut se faire en deux étapes : dans un premier temps, il peut être judicieux de procéder à l'adaptation ($|S_{11}| \ll 1$) de l'amplificateur puis, dans un deuxième temps, le gain et la phase seront ajustés.

La conception de l'oscillateur à boucle débute par la conception d'un amplificateur permettant de

calibrer les premiers paramètres cités supra. Pour ce faire, un modèle numérique de transistor est tout d'abord nécessaire à la simulation d'un tel dispositif. Ces modèles numériques de transistors sont généralement fournis par le constructeur. Malheureusement, ce n'est pas le cas pour transistor EC 2612 fonctionnant jusqu'à 40 GHz. Nous avons donc cherché un modèle équivalent pour pouvoir réaliser l'étude. Le modèle développé permet une bonne représentation des paramètres mesurés fournis par le constructeur. Les différentes étapes utiles correspondent aux étapes de conception d'une boucle oscillante utilisant un modèle numérique du transistor supposé fonctionnel à l'aide du logiciel ADS.

Finalement, nous avons effectué l'adaptation de l'amplificateur en entrée et en sortie pour maximiser ainsi le gain. En terme de stabilité, le paramètre magnitude delta reste équilibré autour de 0,5 et le paramètre $|S_{12}|$ est assez faible et permet d'avoir un amplificateur K stable avec $K > 1$ où K est le coefficient de stabilité du transistor en relation avec la puissance dissipée par le port $|S_{12}|$ ou magnitude delta. C'est un facteur d'équilibre du signal généré en relation avec la pureté de l'harmonique fondamentale.

La Figure 3-60 présente l'amplificateur conçu. Celui-ci est constitué de deux capacités interdigitées de découplage DC des différents ports d'alimentation RF. Les capacités papillons permettent le découplage RF du générateur DC *via* les quart-d'ondes (bobines d'arrêt).

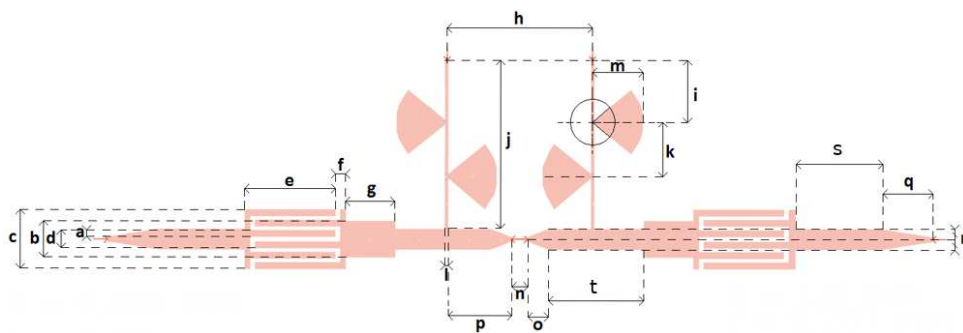


Figure 3-60 : Description de l'amplificateur

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>J</i>
0,283	1,32	2,15	0,767	3,65	0,375	1,75	5,2	2,2	6
<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>t</i>
1,95	0,15	1,7	0,58	0,75	2,25	1,8	0,767	3,1	3,42

Tableau 3-22 : Dimensions de l'amplificateur (mm)

La Figure 3-61 a) illustre les paramètres S avec le module $|S_{11}|$ égal à -41,77 dB à la fréquence de

29,28 GHz. Le module du paramètre $|S_{22}|$ est égal à -18,74 dB avec un gain de 8,12 dB. L'évolution de phase est de 360° , le paramètre $|S_{12}|$ est égal à -13,7 dB. La Figure 3-61 b) présente la vérification des conditions de stabilité du circuit.

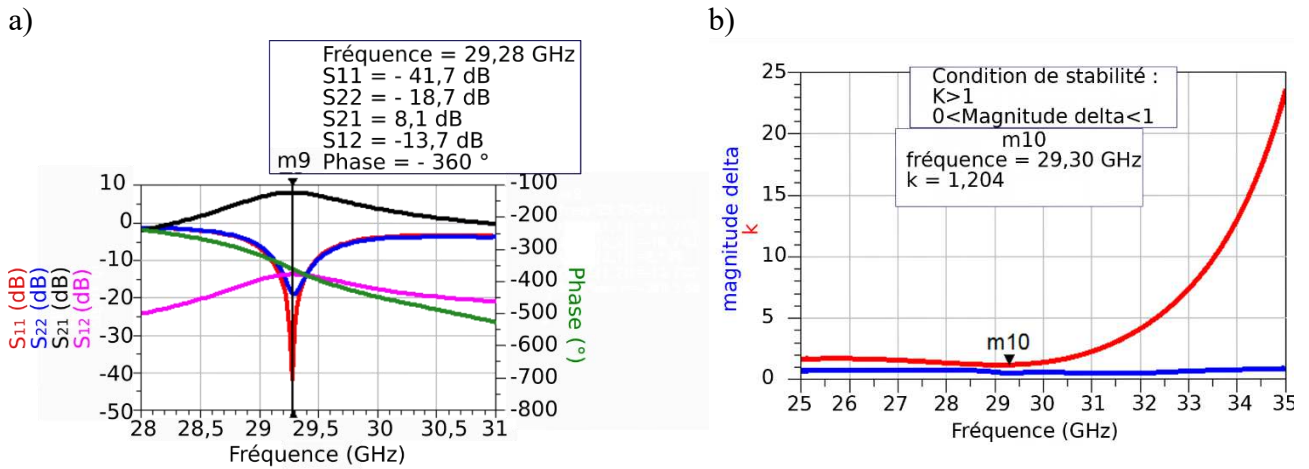


Figure 3-61 : a) Paramètres S de l'amplificateur ; b) Vérification de la condition de la stabilité de l'amplificateur

Finalement, les valeurs associées à ce modèle d'amplificateur satisfont les conditions de fonctionnement dans le cas de l'oscillateur. La conception de la boucle oscillatrice est maintenant étudiée.

Deux analyses sont nécessaires à la conception de cette boucle. D'une part une analyse en boucle ouverte qui permet de caractériser les paramètres S présentés dans les conditions précédentes et d'autre part, une analyse en boucle fermée.

La Figure 3-62 présente l'oscillateur réactif en effectuant une analyse en boucle ouverte. Il reprend le dessin de l'amplificateur, les lignes ont été courbées afin de réaliser la rétroaction permettant l'oscillation. Le dimensionnement du circuit participant à l'adaptation a été optimisé.

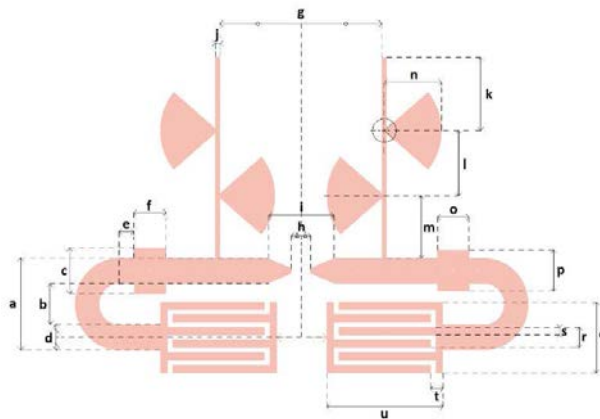


Figure 3-62 : Description de l'oscillateur boucle ouverte

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
2,75	1,25	1,4	0,767	0,14	1	5,2	0,58	2	0,15
<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>t</i>
2,15	1,8	1,8	1,7	1,25	1	2,15	0,65	0,25	0,375
<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>z</i>						
2,9	1,38	2	5,14						

Tableau 3-23 : Dimensions de l'oscillateur à boucle ouverte (mm)

La Figure 3-63 a) représente les paramètres S avec un gain maximal de 4,85 dB et une phase de 356° à la fréquence de 30,34 GHz. Ces paramètres S sont caractérisés par un module $|S_{11}|$ de -14,16 dB associé à un module $|S_{22}|$ de -13,8 dB et un module $|S_{12}|$ de -14,7 dB. La Figure 3-63 b) permet d'observer la validation des paramètres de stabilité cités précédemment.

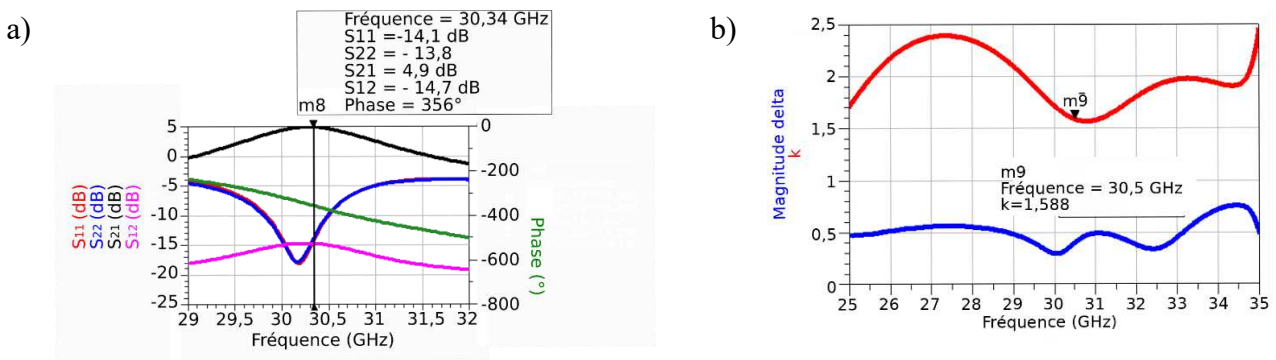


Figure 3-63 : a) Paramètre S de l'oscillateur à boucle ouverte ; b) condition de stabilité

La Figure 3-64 présente l'oscillateur à boucle fermée afin d'effectuer la caractérisation des harmoniques d'oscillations. Afin d'assurer la mesure, une ligne d'accès a été ajoutée.

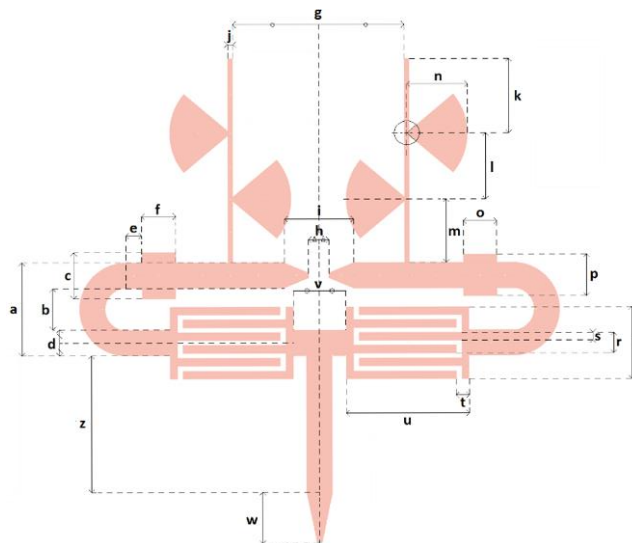


Figure 3-64 : Description de l'oscillateur à boucle fermée

La Figure 3-65 a) présente les harmoniques avec une fréquence fondamentale à 30,45 GHz et une puissance de 13,36 dBm ainsi que des harmoniques secondaire à -10 dBm à 60,37 GHz et -5,3 dBm à 91,32 GHz. La Figure 3-65 b) illustre la représentation temporelle de l'oscillation générée.

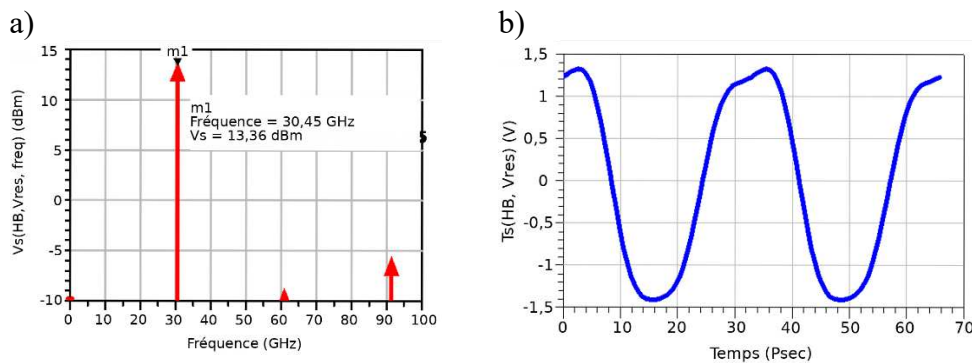


Figure 3-65 : a) Harmonique d'oscillation en boucle fermée ; b) évolution du signal généré

Afin de valider expérimentalement ce fonctionnement, nous avons réalisé le dispositif en l'associant directement à la couche active (Figure 3-66).

La Figure 3-67 montre une oscillation à 22 GHz pour un oscillateur simulé nu à 30,45 GHz. Ce décalage en fréquences est normal en raison de la présence de la couche active. Malheureusement, la simulation avec le logiciel ADS ne permet pas de prendre en compte cette couche, il s'agit d'un simulateur 2,5D et non 3D. Néanmoins, l'oscillateur fonctionne en présence de la couche active et au vu des résultats déjà obtenus, il devrait modifier sa réponse en présence d'une pression de vapeur saturante de l'un des constituants : méthanol, éthanol, acétonitrile, propanol.



Figure 3-66 : Photographie du circuit avec dépôt de la couche active

Le dispositif a été mesuré à l'aide d'un analyseur de spectres, le résultat est présenté Figure 3-67. Afin de caractériser la qualité de l'oscillateur, la largeur à mi-hauteur de l'harmonique générée est mesurée traduisant sa pureté. Le Tableau 3-24 présente une comparaison avec une antenne oscillatrice également réalisée à l'IETR et fonctionnant à 40 GHz.

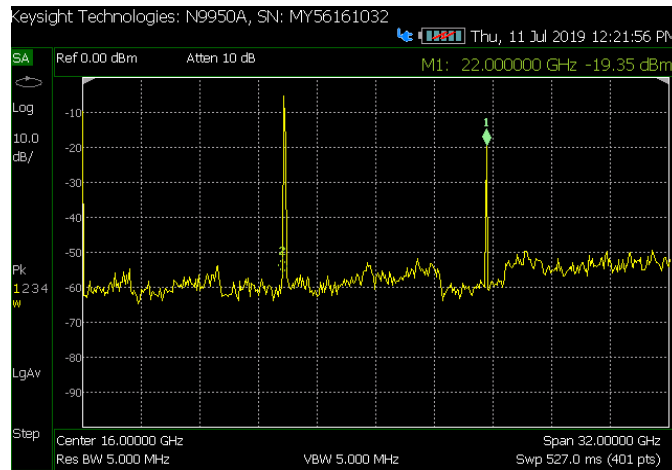


Figure 3-67 : Harmoniques d’oscillation présent en boucle fermée du circuit réalisé

	<i>M. Caillet, O. Lafond, M. Himdi</i> ³¹	<i>Oscillateur</i>
Largeur à mi-hauteur	1,08 MHz	230 MHz

Tableau 3-24 : Comparaison de la résolution de l’oscillateur

On constate ainsi un oscillateur de faible résolution. De plus, il est à noter que l’oscillateur ne fonctionnait plus après avoir effectué ces mesures. Le transistor a été mis en cause. Il est probable au vu de la qualité de la résonance qu’une onde incidente sur le port de sortie du transistor ait fait surchauffer celui-ci.

À la suite de cette étude, la ligne d’alimentation de la boucle sera remplacée par le transducteur communicant imprimé à deux accès étudié et précédemment. Avant de concevoir l’antenne oscillatrice communicante, il est indispensable d’étudier précisément le comportement du transducteur à deux ports afin de mettre en évidence les écarts pouvant être engendrés entre les phases par ce type de circuit lors de sa fabrication. Afin d’anticiper les effets produit par ce type d’élément, l’étude des phases ainsi que des adaptations du capteur à deux ports est effectuée.

b) *Antenne oscillatrice*

L’antenne oscillatrice intègre le transducteur à deux ports présenté à la partie 3.3. Afin de dimensionner correctement l’évolution de la phase induite par ce dispositif, une étude de reproductibilité en adaptation et en phase est réalisée à l’aide de trois dispositifs. La Figure 3-42 a) présente le transducteur à deux ports étudié précédemment.

Trois dispositifs identiques de transducteurs à deux ports ont été fabriqués par gravure laser. Les résultats de simulation (T.C.2P.S) sont indiqués dans la Figure 3.68 avec les mesures réalisées, ce qui permet d’estimer les écarts moyens en phase dus aux aléas de fabrication.

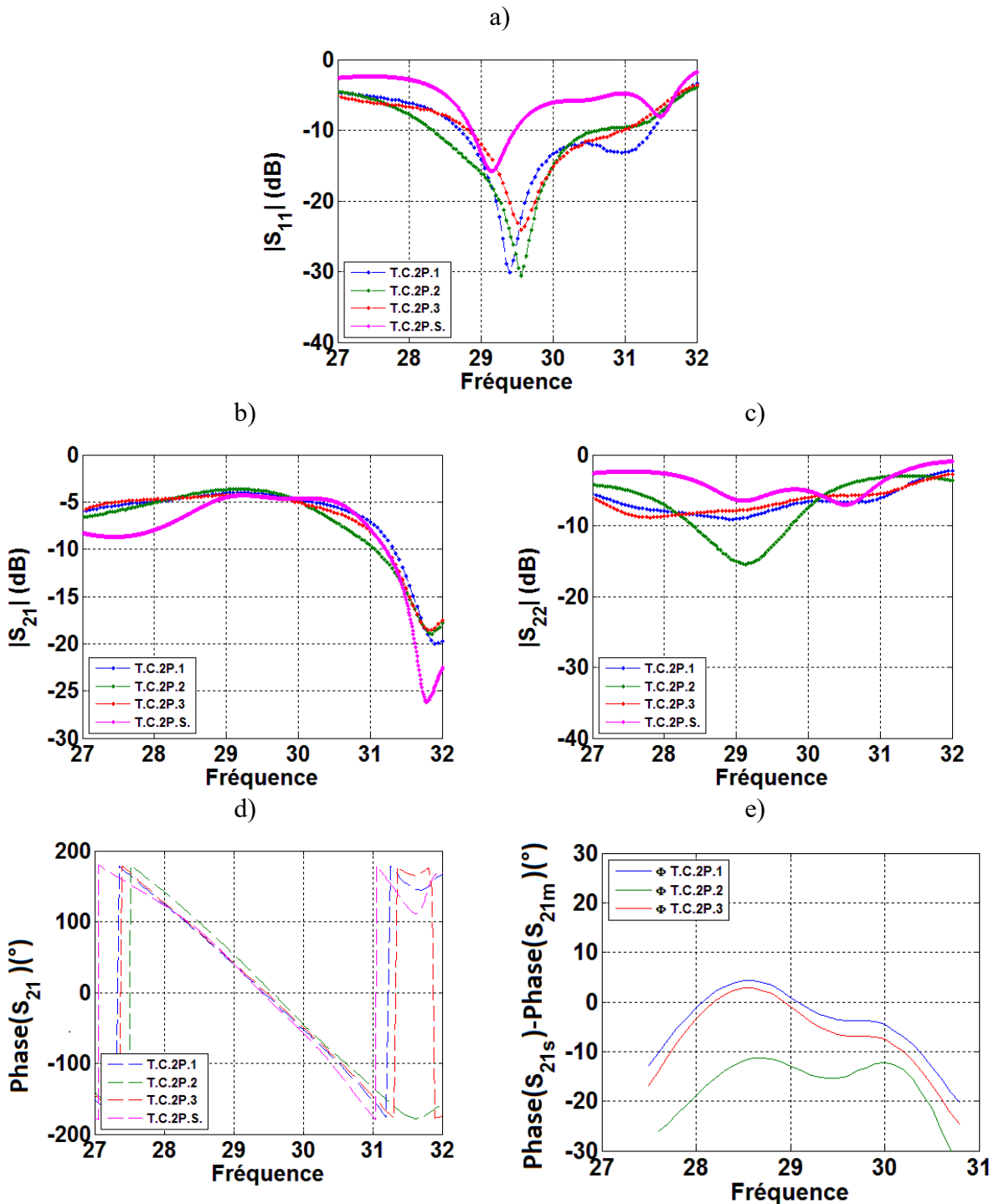


Figure 3-68 : Paramètres S des différents transducteurs avec en a) $|S_{11}|$; b) $|S_{21}|$; c) $|S_{22}|$; d) $\text{phase}(S_{21})$; e) $\text{phase}(S_{21}) - \text{phase}(S_{21_simulé})$

A partir des écarts de phase présentés Figure 3-68 d), l'écart moyen des phases du signal de transmissions de chacun des dispositifs est extrait en Figure 3-68 e) et calculé à partir de l'équation 3.11. Cette équation tient aussi compte des variations possibles de la résonance propre du système mesuré et simulé.

$$Fréquence_{décalage} = Fréquence - \frac{(360 + \phi_{T.C.2P.X}) \times Fréquence}{360} \quad (3.11)$$

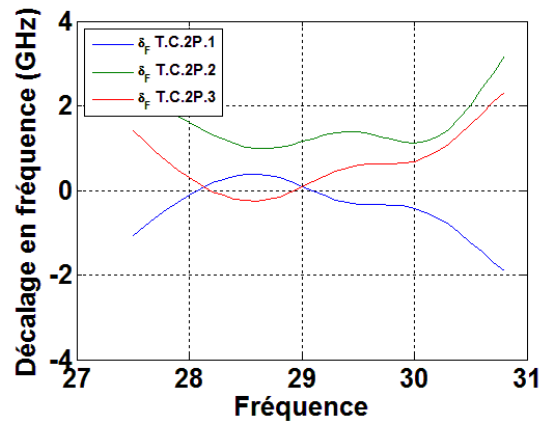


Figure 3-69 : Décalage en fréquence en fonction de la fréquence d’oscillation initial pour chacun des dispositifs

En récupérant les valeurs extrêmes (minimum et maximum) des courbes présentées Figure 3-69, le domaine d’apparition de la résonance est extrait et présenté Figure 3-70.

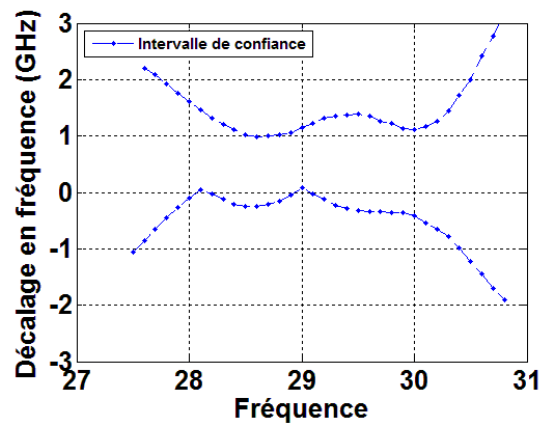


Figure 3-70 : Décalage en fréquence moyen en fonction de la fréquence d’oscillation initiale

La Figure 3-70 présente une erreur caractéristique qui se traduit par un décalage en fréquence systématique des circuits d’environ 500 MHz.

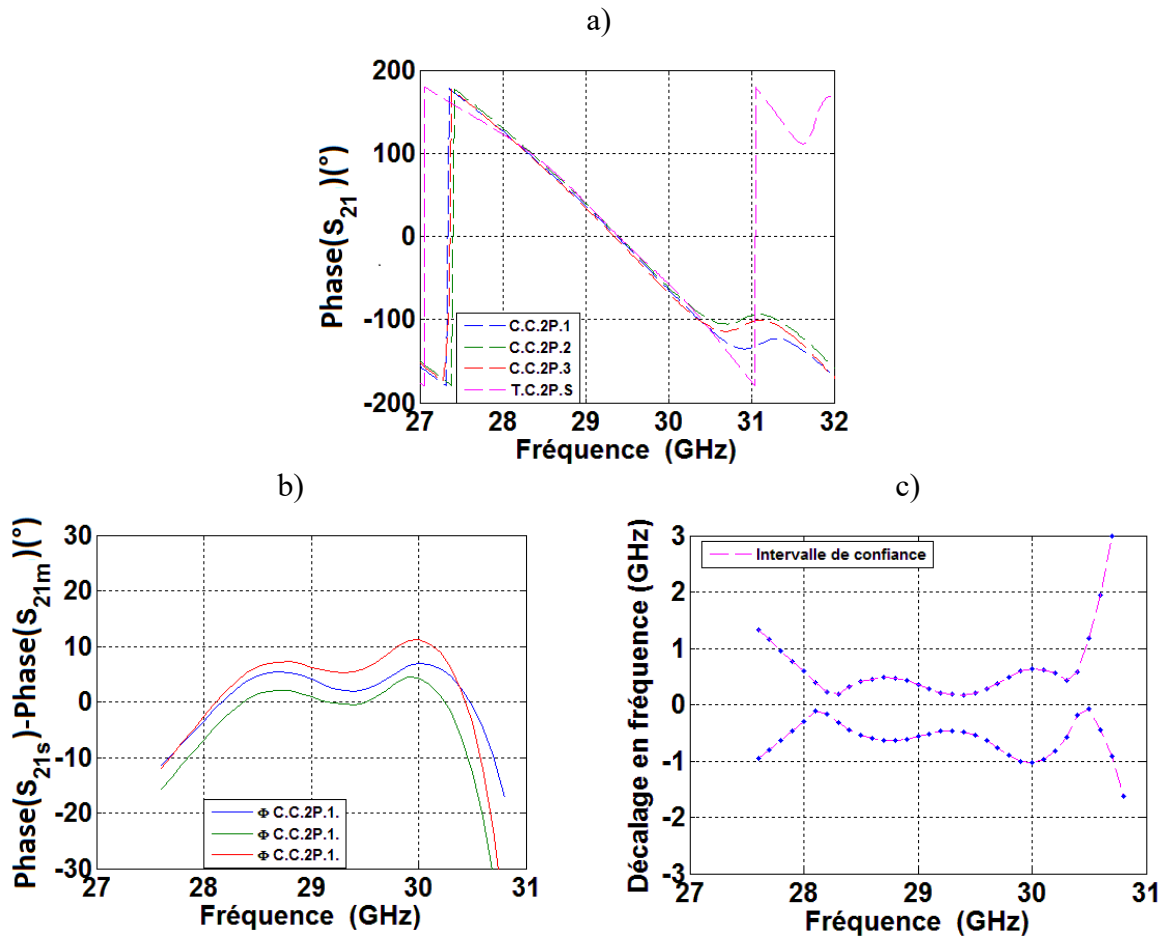


Figure 3-71 : a) phase (S_{21}) ; b) phase (S_{21})- phase ($S_{21simulé}$) ; c) décalage en fréquence moyen en fonction de la fréquence d'oscillation initiale

La phase mesurée après dépôt est représentative des valeurs de phase du circuit nu simulé. Les différences entre les phases de chaque transducteur sont présentées Figure 3-71 b).

La plage de variation en fréquence attendue après dépôt de la couche active pour chaque apparition de la fréquence propre de la boucle est présentée Figure 3-71 c).

Le dispositif pour fonctionner de manière optimal doit avoir une rétroaction dans la bande adaptée du capteur. Nous pouvons observer que sur la plage de 28,83 GHz et 29,48 GHz, le capteur reste bien adapté. La boucle de rétroaction doit alors être dimensionnée suivant la longueur d'onde λ_g , contenue dans l'intervalle correspondant. En dimensionnant la rétroaction de l'oscillateur à la fréquence de 29,3 GHz, la fréquence après dépôt de la couche active devrait théoriquement se situer entre 28,83 GHz et 29,48 GHz.

L'étude de l'antenne oscillatrice repose sur l'intégration du capteur à deux ports simulé au sein de la boucle oscillatrice. La Figure 3-72 présente le dispositif en boucle ouverte étudié dans cette partie.

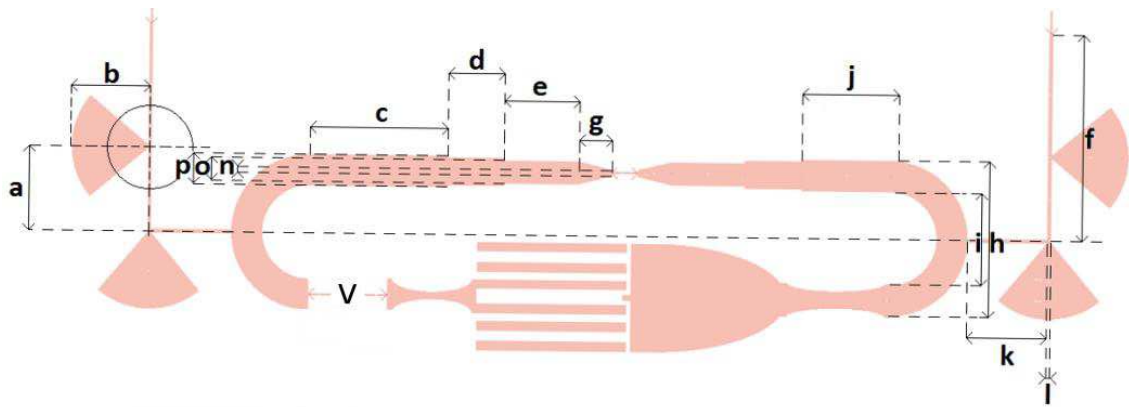


Figure 3-72 : Antenne oscillatrice à boucle ouverte

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>	<i>i</i>	<i>j</i>
1,8	1,7	2,125	1,27	1,66	4,6	0,75	3,5	2,9	1,9
<i>k</i>	<i>l</i>	<i>n</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	V				
1,8	0,09	0,15	0,62	0,7	0,885				

Tableau 3-25 : Dimensions de l'antenne oscillatrice à boucle ouverte (mm)

Pour rappel, la boucle a été conçue pour qu'après-intégration du capteur celui-ci oscille à 29,3 GHz. Le travail consiste à compenser l'effet de phase ajoutée par le transducteur intégré.

Sur la Figure 3-73 a) sont présentés les nouveaux paramètres S après l'ajout du transducteur à deux ports. Nous pouvons observer que le module $|S_{11}|$ à 29,48 GHz est égal à -5,22 dB. Le module $|S_{22}|$ est à égale -10,10 dB et le module $|S_{12}|$ à -25,4 dB. La phase du circuit affiche 378 °, présentant un léger décalage en fréquence. Le gain a évolué de 4 dB (précédemment) à 0,22 dB. Cela est dû à la perte de puissance par rayonnement du transducteur. En effet, précédemment, il a été présenté Figure 3-48 le taux de transmission de la puissance injectée et lorsque l'on applique le taux de transmission du transducteur à deux ports au précédent gain de l'oscillateur à boucle, nous trouvons :

$$10^{\frac{4,85}{10}} \times 0,3516 = 1,07 \quad (3.12)$$

$$10 \times \log_{10}(1,07) = 0,29dB \quad (3.13)$$

Nous retrouvons donc bien le gain calculé par la simulation Figure 3-73 a). La Figure 3-73 b) présente les conditions de stabilité du transistor, nous pouvons constater le respect de ces conditions.

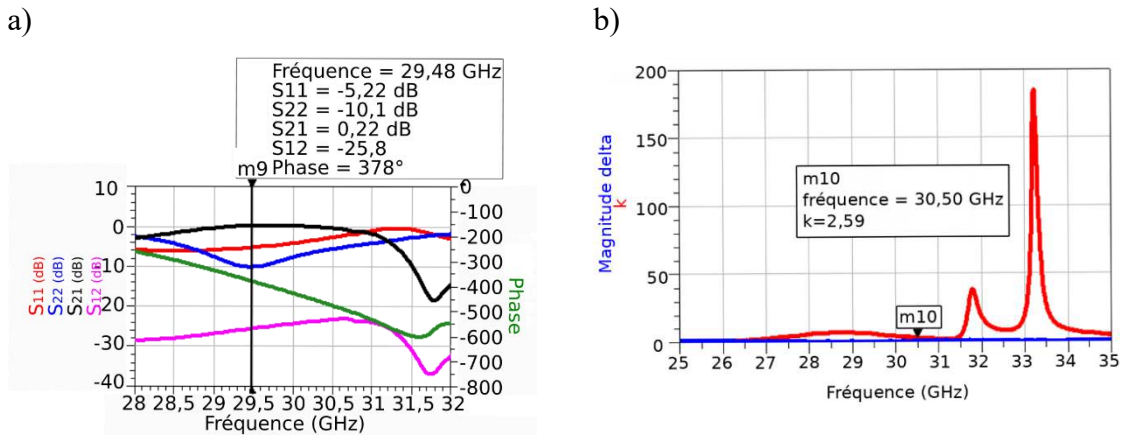


Figure 3-73 : a) Paramètres S boucle ouverte ; b) paramètre de stabilité en boucle ouverte

La Figure 3-74 présente l'antenne oscillatrice en boucle fermée. L'étude des harmoniques générées par le dimensionnement de la boucle est réalisée.

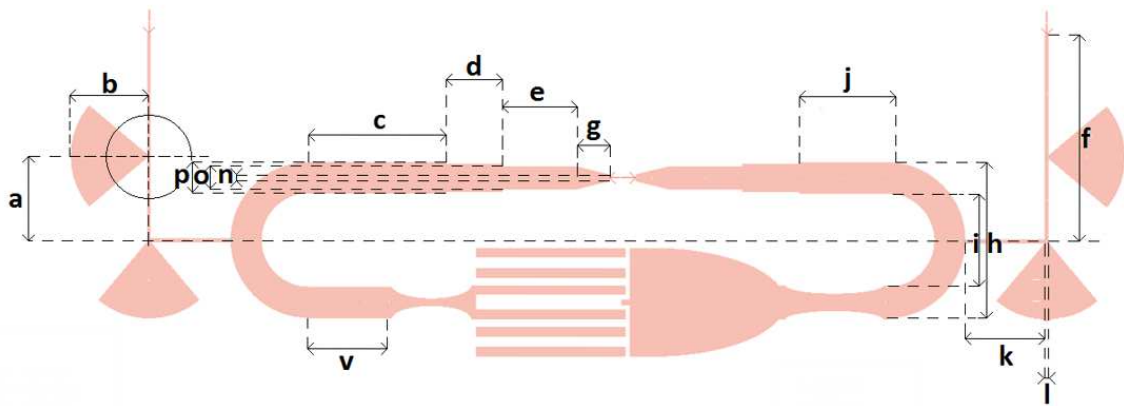


Figure 3-74 : Antenne oscillatrice à boucle fermée

Lors de la fermeture de la boucle (Figure 3-74), nous observons (Figure 3-75 a) les différentes harmoniques générées par le système. Les harmoniques supérieures sont bien en dessous de -20 dBm et peuvent être négligées. Cet effet reste présent, car le transducteur à deux ports se comporte comme un filtre passe bande. Finalement, le signal (Figure 3-75 b) présente une oscillation au plus proche d'une harmonique fondamentale.

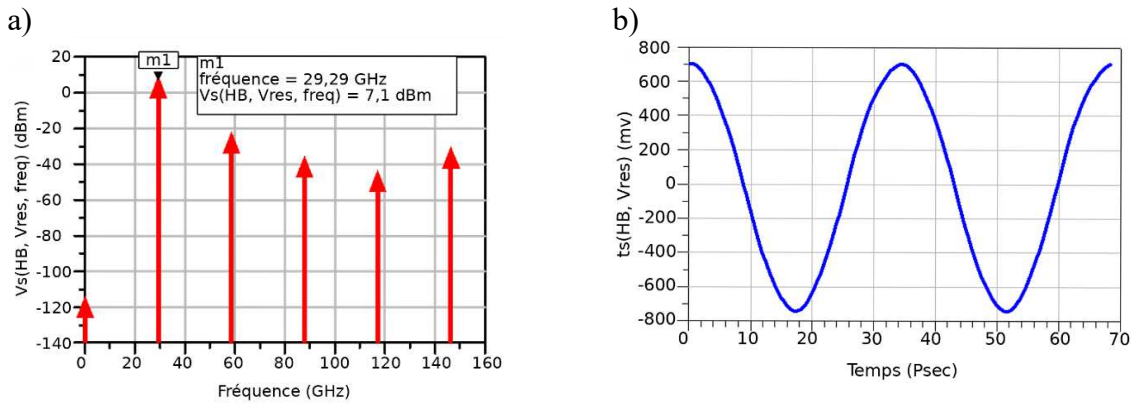


Figure 3-75 : a) Harmonique d'oscillation présente en boucle fermée ; b) Représentation temporelle du signal généré

La Figure 3-76 présente le circuit réalisé après le dépôt de la couche active de cluster anionique $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ de 18 μm d'épaisseur.

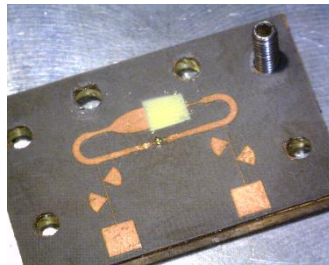


Figure 3-76 : Photographie du circuit avec dépôt de la couche active

Le circuit a ensuite été alimenté puis mesuré à l'aide d'un analyseur de spectre. Une antenne de réception large bande dipolaire est utilisée pour réaliser les mesures de ce dispositif. Le résultat de la mesure est présenté Figure 3-77.

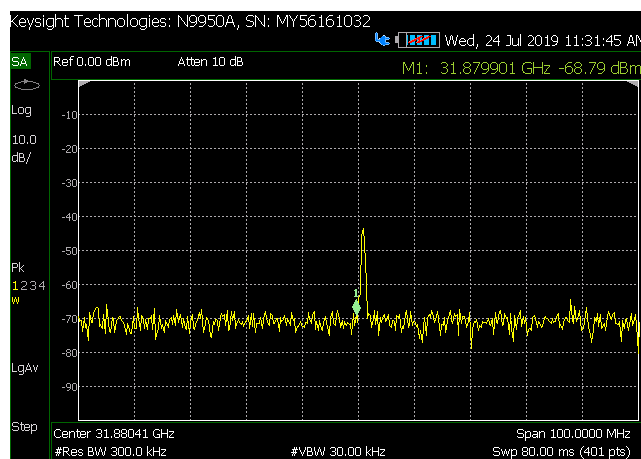


Figure 3-77 : Résultat de mesure de l'antenne oscillatrice

On peut constater sur le Tableau 3-26 que l'antenne oscillatrice a une résolution harmonique optimale en comparaison de l'oscillateur à reconfiguration chimique qui présentait une résolution de 230 MHz

(Tableau 3-26). L'antenne oscillatrice fabriquée a néanmoins cessé de fonctionner après les mesures. Un problème d'alimentation serait à l'origine de ce défaut de fonctionnement.

	<i>M. Caillet, O. Lafond, M. Himdi</i> ³²	<i>Antenne oscillatrice</i>
Largeur à mi-hauteur	1,08 MHz	1,21 MHz

Tableau 3-26 : Comparaison de la résolution de l'oscillateur

Afin d'estimer l'ordre de grandeur de la variation en fréquence de l'antenne oscillatrice lors d'une exposition au méthanol, les phases sont évaluées et l'adaptation du capteur à deux ports exposé à deux concentrations de méthanol est réalisée. Pour rappel, la Figure 3-42 b) présente le capteur étudié avec en bleu, la zone de dépôt de la couche active.

La réponse de la couche active du cluster anionique $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ de 18 μm d'épaisseur soumise pendant 24h à deux concentrations de méthanol a été mesurée suivant le même schéma opératoire que celui présenté à la Figure 3-37. Les calculs de concentrations au méthanol fournissent les valeurs de 0,79% et de 3,95%. Les résultats obtenus sont présentés Figure 3-78 pour l'adaptation et Figure 3-79 pour la phase.

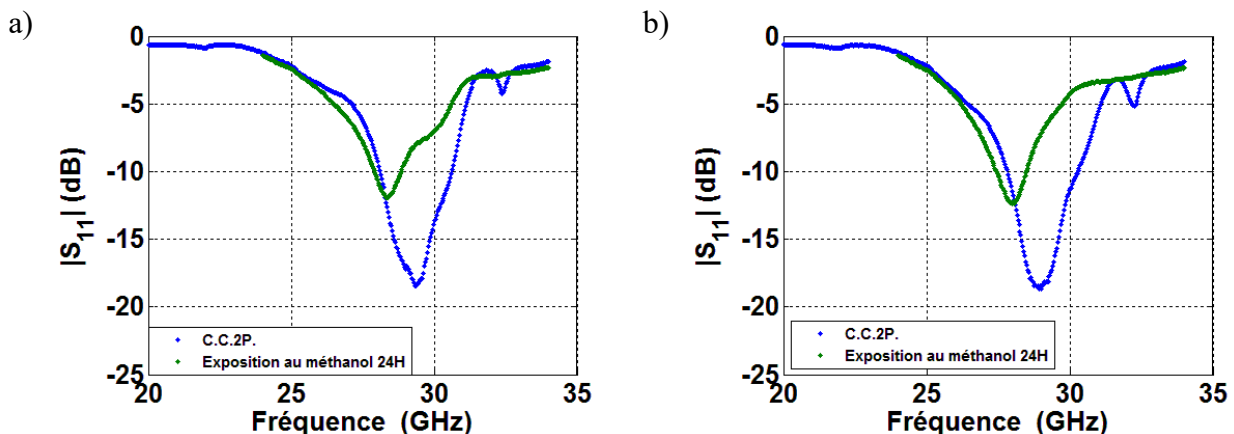


Figure 3-78 : a) module $|S_{11}|$ après exposition pendant 24h à 0,79% de méthanol et b) module $|S_{11}|$ après exposition pendant 24h à 3,95%

$ S_{11} $	C.S.2P.1 avant expo- sition	C.S.2P.1 après 24h d'exposition	C.S.2P.2 avant expo- sition	C.S.2P.2 après 24h d'exposition
Bande passante à -5 dB (GHz)	3,99	4,15	4,62	3,52
Bande passante à -5 dB en %	0,14	0,135	0,16	0,12
Fréquence moyenne	29,10	28,52	28,75	27,99
Décalage en fréquence (GHz)	0,58		0,76	
Décalage en fréquence (%)	2		2,64	

Tableau 3-27 : Valeurs utiles de lecture des paramètres S

La permittivité relative du matériau augmente, avec une diminution de la fréquence (Figure 3-78).

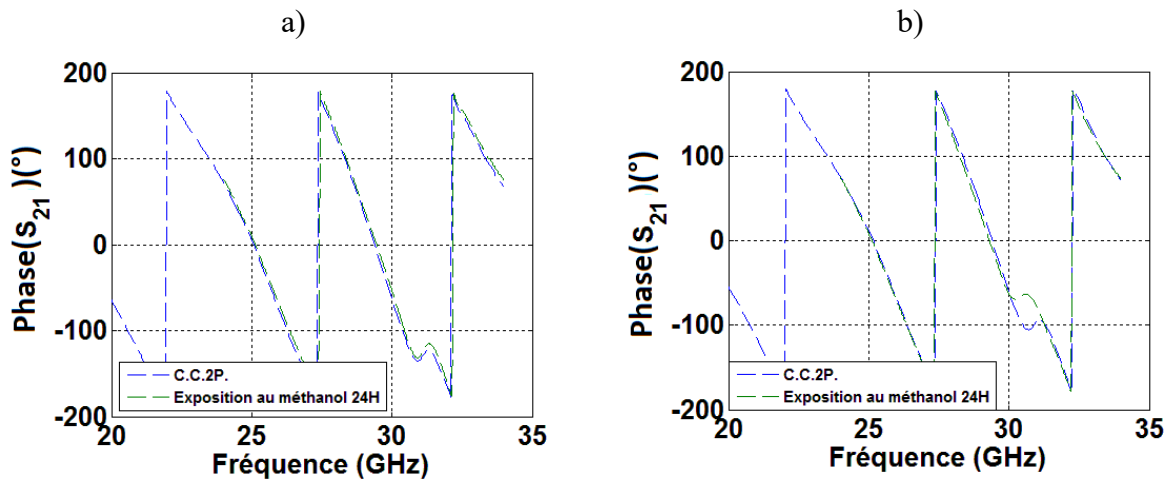


Figure 3-79 : Evolution de la phase en fonction de la fréquence après exposition pendant 24h ;
a) 0,79% de méthanol ; **b)** à 3,95% de méthanol

En Figure 3-79 a), il est intéressant d'observer qu'après 24h d'exposition à faible pression partielle en méthanol, une croissance de la phase apparaît. Cet effet est représenté par une « décélération » de l'onde lors de son transit dans la cavité résonante qui caractérise le capteur.

À plus forte exposition, ce comportement s'inverse, comme présenté en Figure 3-79 b).

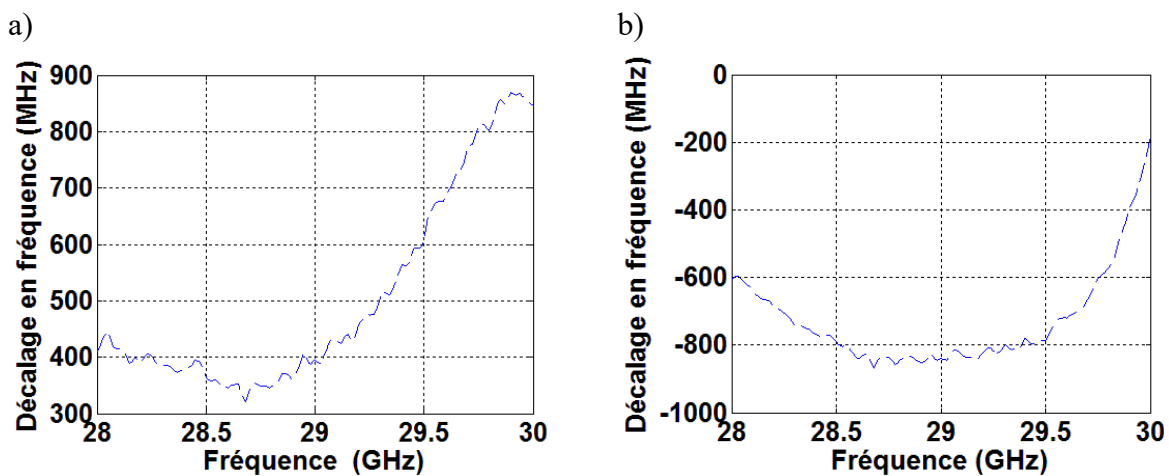


Figure 3-80 : Décalage en fréquence après exposition en fonction de la fréquence après exposition pendant 24h **a)** à 0,79% d'exposition au méthanol et **b)** à 3,95% de méthanol

La Figure 3-80 présente les variations en fréquences en lien avec l'augmentation de l'exposition au méthanol.

Une détection d'exposition aux vapeurs de solvant de concentration nettement inférieure peut donc être effectuée de par le large décalage en fréquence mis en évidence.

III. Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'étude de capteurs/transducteurs millimétriques passifs et actifs qui a débuté par les capteurs passifs.

Un premier transducteur utilisant la couche sensible à partir de $2Cs^+[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ a été élaboré. Les valeurs de permittivité relative de cette couche, avant et après son exposition aux vapeurs de solvants ont présenté une évolution de $\epsilon_r = 2,5$ à $\epsilon_r = 4,5$.

Le transducteur communicant un port présente une sensibilité accrue. Après fabrication des différents échantillons, une reproductibilité a été démontrée, *via* la constance des paramètres S et des diagrammes de rayonnement mesurés. Une étude de sélectivité de la couche sensible aux différentes vapeurs de solvants a été effectuée. Les variations relatives des paramètres S n'ont pas permis d'aboutir à une solide conclusion. Cependant, l'observation des diagrammes de rayonnement fait apparaître des modifications spécifiques à chacun des solvants.

Le transducteur communicant à deux ports a ensuite été réalisé. Les intensités des champs au sein de la cavité sont modérées mais justifiées par la transmission de la moitié de la puissance vers le deuxième port. Un test de sélectivité a été mis en œuvre et met à jour des signatures propres aux différents solvants. Le diviseur de puissance à reconfiguration chimique est un composant HF très innovant. Il est constitué de trois ports et permet de modifier le rapport de division de puissance sans modifier l'impédance d'entrée du système tout en effectuant un déphasage. Son association au matériau de même propriété que le matériau sensible permet de présenter un bon rapport de division traduisant une forte sensibilité à la variation de la permittivité relative de $\epsilon_r = 2,5$ à $\epsilon_r = 4,5$. Les composants actifs ont ensuite été développés, un oscillateur et une antenne oscillatrice tous deux à reconfiguration chimique ont été fabriqués et caractérisés.

L'oscillateur à reconfiguration chimique a été développé en plusieurs étapes incluant la modélisation numérique du transistor MOSFET EC 2612 puis la réalisation d'un amplificateur pour finalement réaliser l'oscillateur à reconfiguration chimique. Une fois fabriqué, l'oscillateur a présenté des fréquences de résonance à des harmoniques qui ne correspondaient pas aux valeurs simulées. Il n'a pas été possible de mesurer ce dispositif lors d'une exposition aux vapeurs de solvants.

L'antenne oscillatrice à reconfiguration chimique a été réalisée. Les écarts ont été mis en évidence et utilisés dans la fabrication de la maquette finale. Une fréquence d'oscillation a été mesurée à 31,87 GHz. Malheureusement, l'antenne oscillatrice à reconfiguration chimique n'a pas pu être caractérisée.

REFERENCES

- (1) Nguyen S. D., Pham T. T., Blanc E. F., Le N. N., Dang C. M., Tedjini S., A Novel Approach for Quality Detection of Food by RFID-based Wireless Sensor Tag, *IET Electronics Letters*, **2013**, *49*, 1588-1589.
- (2) Fezari M., Boumazai M. S., WSN for AIR Quality Monitoring in Annaba City, *ICIT the 7th international conference on information technology*, Shanghai, 20-23 Dec, **2019**.
- (3) Liu S., Shaker G., Safavi-Naeini S., Chong J. M., Low-Cost Gas Sensors Utilizing mm-wave Radars, *IEEE International Symposium on Antennas and Propagation & USNC/URSI National Radio Science Meeting*, San Diego, CA, U.S.A., 9-14 July **2017**.
- (4) Lee H., Naishadham K., Tentzeris M. M., Shaker G., A Novel Highly-sensitive Antenna-Based “smart Skin” gas Sensor Utilizing Carbon Nanotubes and Inkjet Printing, *IEEE APSURSI*, Spokane, WA, U.S.A., 3-8 July **2011**.
- (5) Ashraf Ali M., Ming-Cheng Cheng M., Ching-Ming Chen J., Chung-Tse M., Microwave Gas Sensor based on Graphene-loaded Substrate Integrated Waveguide Cavity Resonator, *IEEE MTT-S International Microwave Symposium*, San Francisco, 22 may – 27 may, **2016**.
- (6) Bahoumina P.B, Abdelghani A., Ehang Q., Paragua C. and al, Chemical Gas Sensor Based on a Novel Capacitive Microwave Flexible Transducer and Composite Polymer Carbon Nanomaterials, *Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS (DTIP)*, Bordeaux, 29 may- 1 june, **2017**.
- (7) Benleulmi A., Sama N. Y., Ferrari P., Substrate Integrated Waveguide Phase Shifter for Hydrogen Sensing, *IEEE microcrowave and wireless components letters*, **2016**, *26*, 744-746
- (8) Sell J. K., Niedermayer A. O., Jakoby B., A Digital PLL Circuit for Resonator Sensors, *Sensors and actuators A: Physical*, **2011**, *172*, 69-74.
- (9) Thai T.T., Yang L., Dejean G. R., Tentzeris M.M., Nanotechnology Enables Wireless Gas Sensing, *IEEE microwave magazine*, **2011**, *11*, 84-95.
- (10) Miller S. A., Luo H., Pachuta S. J., Cooks R. G., Soft-Landing of Polyatomic Ions at Fluorinated Self-Assembled Monolayer Surfaces”, *Science*, **1997**, *275*, 1447-1450.
- (11) Qi X., Liu J., Liang Y., He S., A Novel Surface Acoustic Wave dmmp Sensor Coated with Zinc Oxide Quantum Dots, *IEEE conference symposium on piezoelectricity, acoustic wave and devices applications*, Chengdy, 27-30 Oct, **2017**.
- (12) Gu Z., Xu Y., Optical Fiber Long-Period Grating with Sol Gel Coating for Gas Sensor, *Optics letters*, **2016**, *31*, 2405-2407.
- (13) Zuo Y., Survivable RFID Systems: Issues, Challenges and Techniques”, *IEEE transaction on systems*, **2010**, *40*, 406-418.
- (14) Duroc Y. et Kaddour D., RFID Potential Impacts and Future Evolution for Green Projects”, *Energy procedia*, **2012**, *18*, 91-98.
- (15) Pawar R. G., Radio Frequency Identification (RFID), *International Research Journal of Multidisciplinary Studies*, **2016**, *2*, 1-13.
- (16) Ruiz-Garcia L., Lunadei L., Barreiro P., Ignacio Robla J., A Review of Wireless Sensor Technologies and Applications in Agriculture and Food Industry: State of the Art and Current Trends”, *Sensors*, **2009**, *9*, 4728-4750.
- (17) Talla V., Smith J. R., Hybrid Analog-Digital Backscatter: a New Approach for Battery-Free Sensing, *IEEE international conference on RFID*, Orlando, April 30-May 2, **2013**.
- (18) Marrocco G., The Art of UHF RFID Antenna Design: Impedance-Matching and Size-Reduction Techniques, *IEEE antennas and propagation*, **2008**, *50*, 66-79.
- (19) Kaiser U., Steinhagen W., A Low-Power Transponder IC for High-Performance Identification Systems, *IEEE journal of solide state circuit*, **1995**, *30*, 306-310.
- (20) Friedman D., Heinrich H., Dua D-W., A Low-Power CMOS Integrated Circuit for Field-Powered Radio Frequency Identification Tag”, *IEEE International Solid-state Circuits Conference*, February 8, **1997**.

- (21) Kaiser U., Steinhagen W., A Low Power Transponder IC for High Performance Identification Systems, *IEEE Custom Integrated Circuits Conference*, May 1-4 **1994**.
- (22) Zhang J., Tian G. Y., Marindra A. M. J. et al., A Review of Passive RFID Tag Antenna-Based Sensors and Systems for Structural Health Monitoring Applications, *Sensors*, **2017**, *17*, 265-298.
- (23) Yang L., Staiculescu D., Zhang R., Wong C. P., Tentzeris M. M., A Novel ‘Green’ Fully-Integrated Ultrasensitive RFID-Enabled Gas Sensor Utilizing Inkjet-Printed Antennas and Carbon Nanotubes,” *IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium and National Radio Science Meeting*, Charleston, SC, June 1–5, **2009**.
- (24) Lee J. S., Oh J., Jun J., Jang J., Wireless Hydrogen Smart Sensor Based on Pt/Graphene-Immobilized Radio-Frequency Identification Tag, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 7783–7790.
- (25) Rahul B., Floerkemeier C., Sarma S., Deavours D., RFID Tag Antenna Based Temperature Sensing in the Frequency Domain, *IEEE International Conference on RFID*, September 15-16, **2011**.
- (26) Viikari V., Seppä H., RFID MEMS Sensor Concept Based on Intermodulation Distortion, *IEEE sensors journal*, **2009**, *9*, 1918-1923.
- (27) Lee J. S., Oh J., Jun J., Jang J., Wireless Hydrogen Smart Sensor Based on Pt/Graphene-Immobilized Radio-Frequency Identification Tag, *ACS Nano*, **2015**, *9*, 7783-7790.
- (28) Lee K. F., Luk K. M., Lai H. W., *Microstrip Patch Antennas (Second Edition)*”, World Scientific, July 10, **2017**.
- (29) Wu B., Zhang X., Huang B., Zhao Y., Cheng C., Chen H., High Performance Wireless Ammonia Gas Sensors Based on Reduced Graphene Oxide and Nano-Silver Ink Hybrid Material Loaded on a Patch Antenna, *Sensors*, **2017**, *17*, 2070-2081.
- (30) Lee H., Shaker G., Naishadham K., Song X., Mckinley M., Tentzeris M., Carbon-Nanotube Loaded Antenna-Based Ammonia Gas Sensor, *IEEE transaction on microwave theory and techniques*, **2011**, *59*, 2665-2673.
- (31) Caillet M., Lafond O., Himdi M., Etude et réalisation d’une antenne oscillatrice à 40 GHz, *Proc. MajecSTIC*, Rennes, France, November **2005**.
- (32) Caillet M., Lafond O., Himdi M., Active radiating antennas using an oscillator circuit, *ANTEM*, St-Malo, France, June 15-17, **2005**.

Chapitre 4 – Fonctionnalisation des surfaces par spectrométrie de masse préparative de type Soft-landing

Les capteurs de gaz réalisés et présentés dans le chapitre précédent permettent des mesures indicatives de la composition en COV (composés organiques volatiles) d'une atmosphère déterminée. La couche sensible réalisée à l'aide du dispositif de dépôt par *electrospray* ambient, conduit à une somme de contributions associées à la variation de la permittivité relative du matériau, utilisable pour l'analyse chimique comme antennes-capteurs. Dans ce contexte, et afin d'anticiper une amélioration des performances de tels dispositifs, la mise en place d'une méthode de dépôt par « soft-landing » d'ions de composition chimique déterminée et sélectionnés sous vide, été envisagée. Dans ce but, des surfaces d'or modifiées par des monocouches auto-assemblées (SAM), telle qu'illustré dans la Figure 4-1.¹

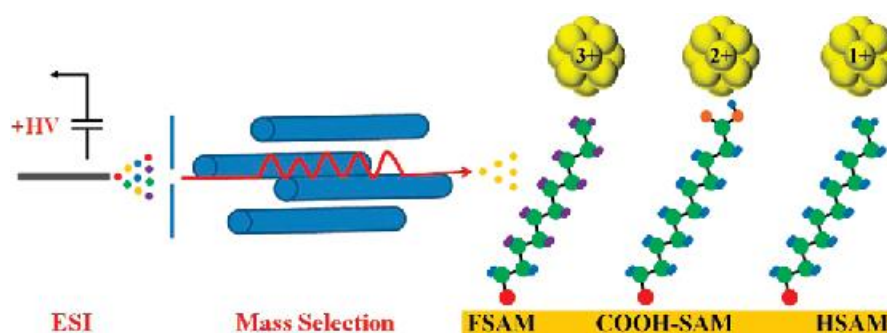


Figure 4-1 : Illustration du principe de dépôt par soft-landing d'ions sur SAM

L'accumulation d'espèces chargées réactives en surface et la pureté chimique inégalable du dépôt ainsi réalisé, apparaît être une voie d'élaboration d'antennes-capteurs des plus prometteuses. Comme il a été décrit précédemment, la méthode de soft-landing n'est pas associée à une technique d'instrumentation commercialisée. Elle n'est pas non plus énormément diffusée au sein de la communauté scientifique liée à l'analyse chimique. Ce sont donc les étapes de la mise en œuvre de la méthode soft-landing au sein du Laboratoire qui sont décrites ci-après. Ce chapitre regroupe la description de l'instrumentation scientifique modifiée, les mesures, les modélisations et les simulations de comportement d'ions permettant d'anticiper les meilleures conditions de dépôt. Il se termine par les expériences validées des dépôts de motifs à clusters réalisés par soft-landing.

I. Dispositif instrumental dédié aux expériences de soft-landing

Le spectromètre de masse utilisé pour réaliser les dépôts par soft-landing est un Quattro II de la société Waters. Comme le décrit la représentation de la Figure 5-2, il est constitué d'une source *electrospray*,

d'un guide hexapolaire, d'un premier filtre ionique quadripolaire, d'une cellule de collision hexapolaire et d'un deuxième analyseur quadripolaire.

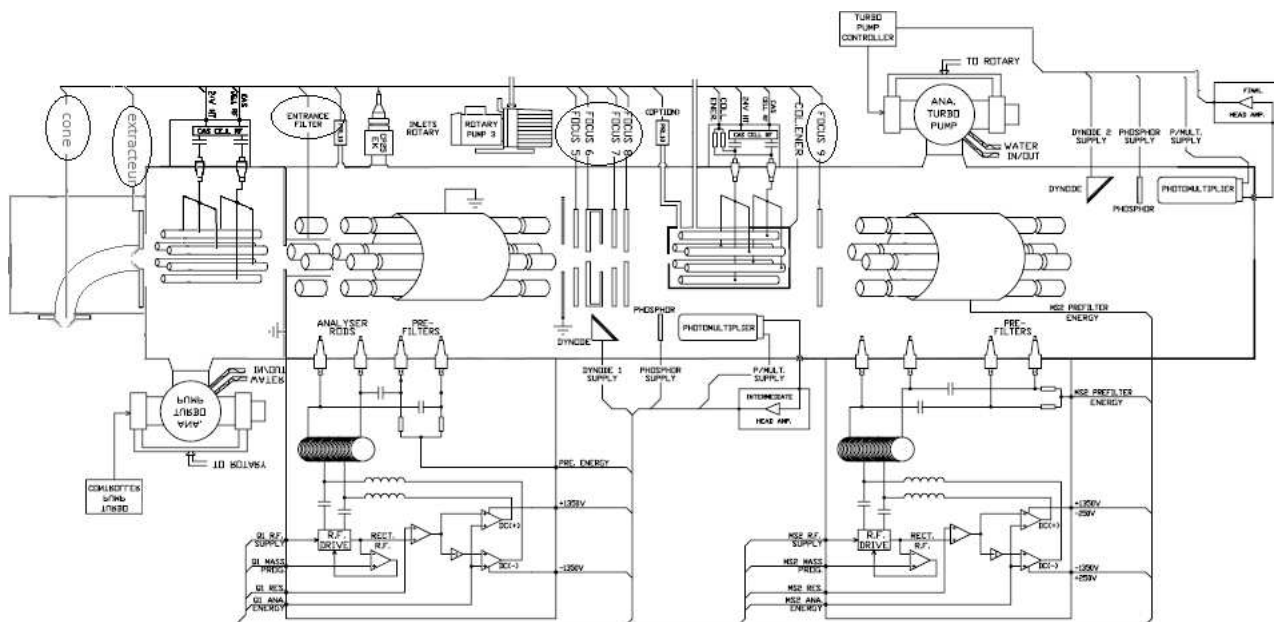


Figure 4-2 : Principales composantes du spectromètre de masse Quattro II

L'intérêt du spectromètre de masse Quattro II est lié à la présence de deux zones de détection. La première qui est située à la sortie du premier quadripôle permet d'enregistrer des spectres d'ions sources (en MS simple), en utilisant cet analyseur en mode scan (*resolving*) et en déviant le faisceau vers le détecteur grâce à un dispositif associant une lentille dite Altrinham (ou Lens 6) à la dynode de conversion (voir Figure 4-3). Le deuxième détecteur qui est placé après le deuxième analyseur quadripolaire est adapté à la détection d'ions fragments en mode CID-MS-MS et permet aussi d'enregistrer des spectres d'ions source. Ces spectres peuvent être obtenus soit en faisant fonctionner le premier analyseur en mode guide d'ions et le deuxième en mode balayage, soit à l'inverse, en faisant fonctionner le premier analyseur en mode balayage et le deuxième en mode guide d'ions. Cette particularité est illustrée dans la Figure 4-3.

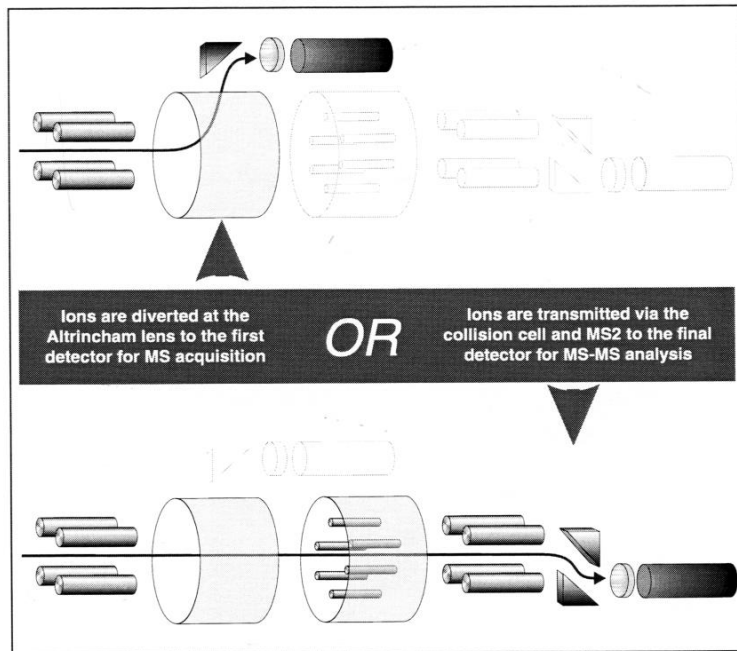
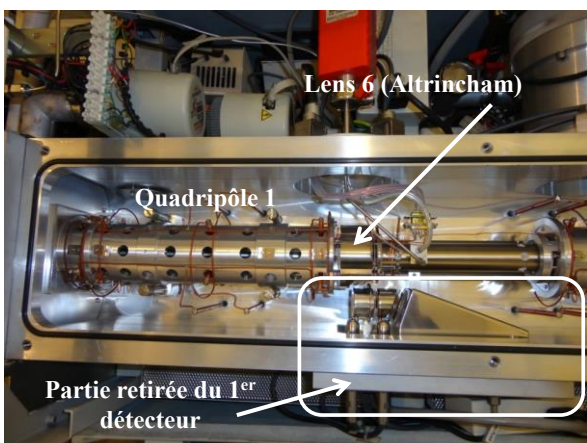


Figure 4-3 : Mode de fonctionnement à deux détecteurs de l'analyseur du Quattro II

Ainsi que le montre la Figure 4-4, la zone de soft-landing se situe au niveau de la lentille « Focus 6 » (ou *Altrinham Lens*) de l'optique ionique Quattro II.

Un dispositif d'introduction des surfaces-cibles a donc été conçu au Laboratoire, puis inséré dans le logement laissé libre suite au retrait du premier détecteur. Ce dispositif est fixé sur le châssis du spectromètre de masse, isolé de l'atmosphère du laboratoire et maintenu sous vide grâce au système de pompage de l'analyseur.

a)



b)

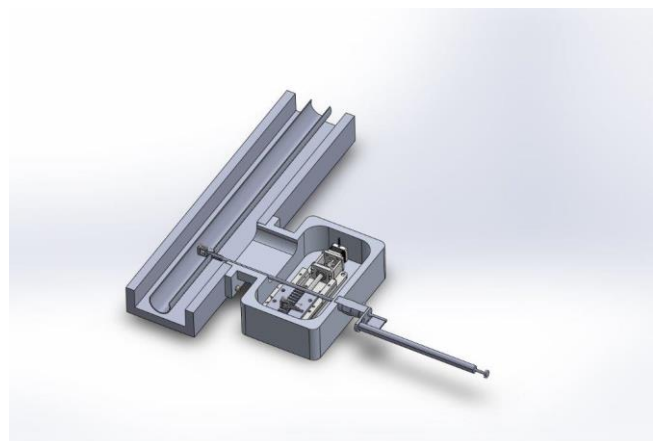


Figure 4-4 : a) Photographie de la partie de l'analyseur du Quattro II dédiée à la mise en place de la zone de soft-landing et b) dispositif d'introduction des surfaces-cibles

Le module d'introduction des surfaces-cibles comprend un support de dix substrats qui peuvent être dirigés dans la zone de soft-landing au moyen d'une canne coulissant dans un système d'introduction muni d'un joint d'étanchéité au vide.^a Après exposition des surfaces-cibles, celles-ci peuvent être redirigées vers leur support et le dépôt analysé *ex situ*. Il est également possible de changer de surface-cible sans rompre le vide de l'analyseur en actionnant un moteur pas à pas.

Les différentes parties du spectromètre de masse sont également délimitées par des lentilles portées à un potentiel qui pour certaines, peut être ajusté. Ces lentilles participent à la focalisation du faisceau ionique et à l'accélération des ions dans le dispositif. Il est alors pertinent d'étudier leur influence sur les caractéristiques du faisceau d'ions qui impactera la surface-cible du dépôt. Le spectromètre de masse Quattro II est également soumis à un gradient de pression qui permet le couplage d'une source à pression atmosphérique (ESI) avec un analyseur maintenu sous des conditions de vide poussé ($\sim 10^{-5}$ mbar). On peut évaluer les pressions qui règnent dans les différentes parties du Quattro II telles que reportées dans la Figure 4-5.

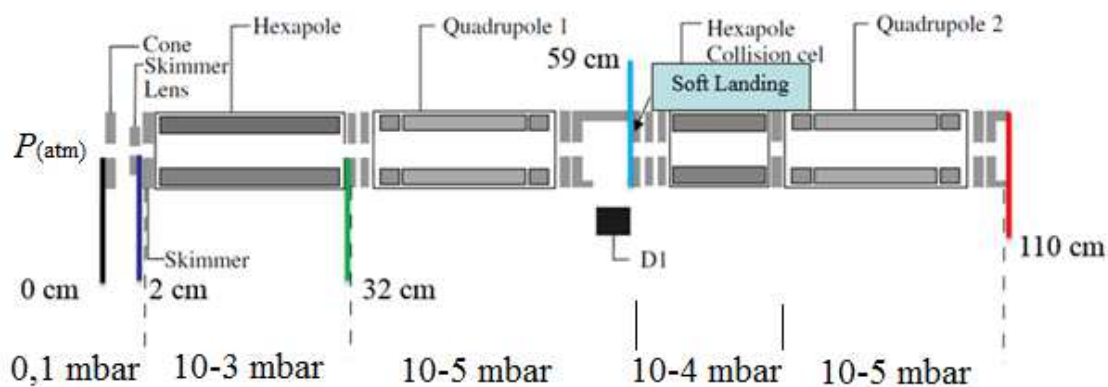


Figure 4-5 : Dimensions et valeurs de pression des principales composantes du spectromètre de masse Quattro II. On notera que la zone de soft-landing définie par l'insertion d'une surface-cible est mentionnée à titre indicatif sur la figure.

D'après le descriptif de la Figure 4-5, les ions formés à pression atmosphérique traversent une succession de zones soumises à des valeurs de pression plus ou moins élevées avant d'atteindre le détecteur ou la surface-cible. Ils sont, rappelons-le, également soumis à des potentiels d'accélération liés aux tensions appliquées sur les différentes lentilles définissant l'optique ionique du Quattro II. Dans ce contexte, ces ions peuvent subir des collisions avec les molécules de gaz résiduelles et particulièrement au niveau de la zone de désolvatation (entre le cône et la *skimmer lens* ou lentille

^a Le module d'introduction des cibles a été conçu et réalisé par le Centre Commun de Mécanique de l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Rennes, sous la direction de Mr Patrick Weber et financé au titre de l'action incitative « Défis Emergents » 2013 du Conseil Scientifique de l'Université de Rennes 1.

d'extraction) ainsi que dans l'hexapôle qui est un guide d'ions maintenu à relativement haute pression. Ces collisions peuvent induire des dissociations de type CID et donc la perte des espèces ioniques destinées à être collectées sur la surface-cible. De plus, l'impact avec la surface peut conduire à des dissociations induites par la surface (SID) si l'énergie cinétique ou l'énergie interne des ions est trop importante lors de l'interaction. Avant de modéliser la trajectoire des ions dans le spectromètre de masse par une simulation de leurs mouvements grâce au logiciel SIMION, il est intéressant d'étudier leur comportement au travers de mesures d'énergie cinétique et d'évaluation d'énergie interne en utilisant un modèle moléculaire bien défini.

II. Influence de l'optique du spectromètre de masse sur le comportement des ions de la leucine enképhaline

La molécule protonée de la leucine enképhaline a été sélectionnée comme modèle moléculaire permettant de rendre compte du comportement des ions lorsqu'ils sont soumis à des potentiels d'accélération au sein des différentes parties du Quattro II, leur énergie cinétique étant liée à l'application de tensions sur certaines lentilles ou à la polarisation des axes des systèmes hexapolaires ou quadripolaires. L'ion $[M+H]^+$ de rapport m/z 556 de la leucine enképhaline est considéré comme un ion thermomètre, car les paramètres thermochimiques et cinétiques qui gouvernent les processus de dissociation de ce cation ont été mesurés et modélisés. Les nombreuses études réalisées à ce sujet ont fait l'objet d'une revue détaillée qui permet de regrouper les principales caractéristiques de cet ion et de sa réactivité unimoléculaire.² Il est ainsi possible d'utiliser la méthode des rendements de survie d'ions (SY) précédemment décrite dans ce manuscrit pour relier le taux de fragmentation de l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline à la quantité d'énergie interne qu'il doit *a priori* contenir pour se dissocier. Certes, il est possible d'objecter que l'étude qui est proposée ici est réalisée sur un ion positif, alors que le but des travaux de cette thèse est d'effectuer une expérience de soft-landing à partir d'ions négatifs de motifs à cluster $[Mo_6X_{14}]^{2-}$ où $X = Cl, Br$ ou I . Cependant, il faut mentionner que d'une part, l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline est une des rares espèces ioniques gazeuses dont les caractéristiques et le comportement intrinsèque est clairement référencé et que d'autre part, le rapport m/z de ce cation est proche de celui de l'anion dichargé du motif à cluster $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ (m/z 535). Dans ce contexte, il est possible de faire la seule hypothèse que le comportement de l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline étudié ci-dessous, permettra d'anticiper celui de l'ion $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ en ne considérant qu'un changement de polarité de fonctionnement du spectromètre de masse.

1. Réactivité de l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline sous CID basse énergie

La fragmentation des ions de peptides sous activation collisionnelle comme celui de la leucine enképhaline, a été largement décrite dans la littérature et une nomenclature des ions produits a même

été établie.^{3,4,5} Les fragments peuvent être classés en deux catégories, ceux provenant du clivage de liaisons de la chaîne peptique et ceux issus de la rupture de la chaîne latérale de l'acide aminé. Pour les processus de type CID basse énergie qui caractérisent ce qui se produit dans un quadripôle, c'est la première catégorie de fragmentation qui est observée. Ainsi que l'illustre la Figure 4-6, trois types de liaisons peuvent donc être rompues en CID basse énergie conduisant à la formation de six types de fragments. Ils sont désignés respectivement sous les termes a_n , b_n , et c_n pour des clivages des liaisons CH(R)-CO, CO-NH et NH-CH(R) lorsque la charge est conservée du côté N-terminal et dénommés x_n , y_n , et z_n lorsque les ruptures des mêmes liaisons retiennent la charge du côté C-terminal. Leurs mécanismes de formation ont fait l'objet de descriptions dans la littérature.^{6,7}

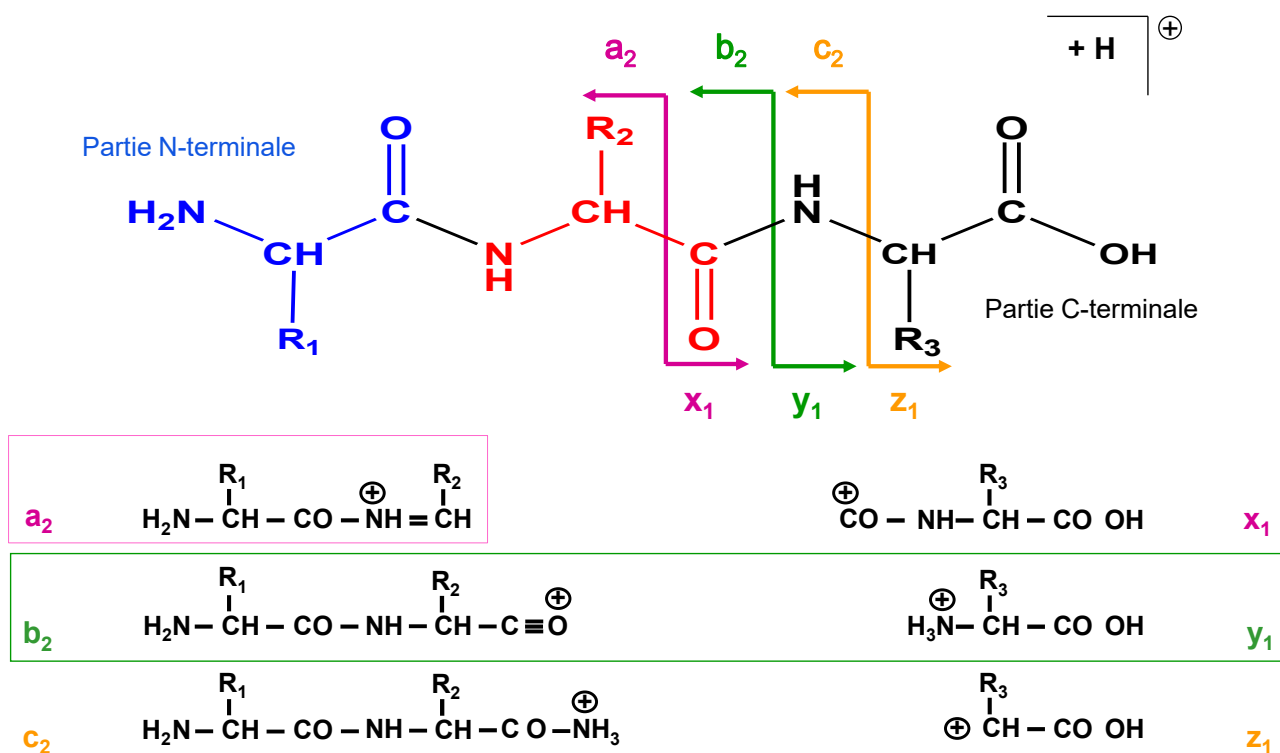


Figure 4-6 : Nomenclature des ions issus des clivages des liaisons de la chaîne peptique et types d'ions les plus communément observés en CID basse énergie (voir les encadrés).

Les spectres CID-MS-MS basse énergie de la molécule protonée de la leucine enképhaline ont été interprétés, permettant d'anticiper la formation d'ions fragments à partir de l'ion m/z 556, lorsque les espèces chargées évoluent dans un spectromètre de masse comme celui utilisé pour le soft-landing. Ceci permet d'éviter toute étude de filiation d'ions lorsque des signaux sont observés à des valeurs de rapport m/z ne correspondant pas à celle de l'ion m/z 556. Les types de fragments observables *a priori* dans notre cas, sont reportés dans la Figure 4-7.

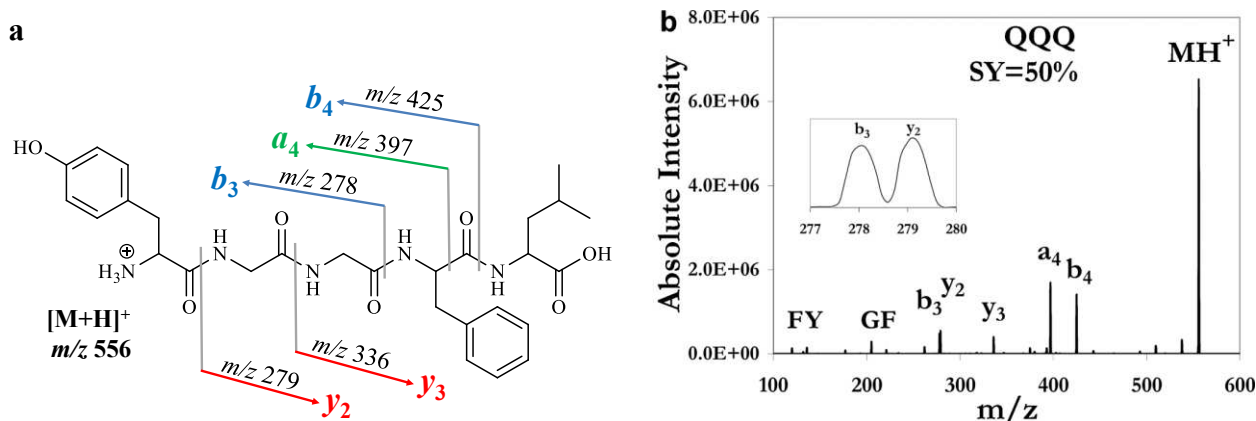


Figure 4-7 : a) Voies de fragmentations principales sous activation collisionnelle basse énergie de la leucine enképhaline protonée $[M+H]^+$ m/z 556 et b) spectre typique de ses ions fragments issus d'une expérience CID-MS-MS basse énergie réalisée dans un triple quadripôle pour une valeur de $SY=50\%$.

Le mécanisme de fragmentation conduisant à la formation d'ions de type b_n a été élucidé assez précisément.^{8,9,10} Par exemple, la formation de l'ion b_4 qui est l'ion majoritaire à faible énergie peut être décrite à travers une suite de réactions reportée dans la Figure 4-8.

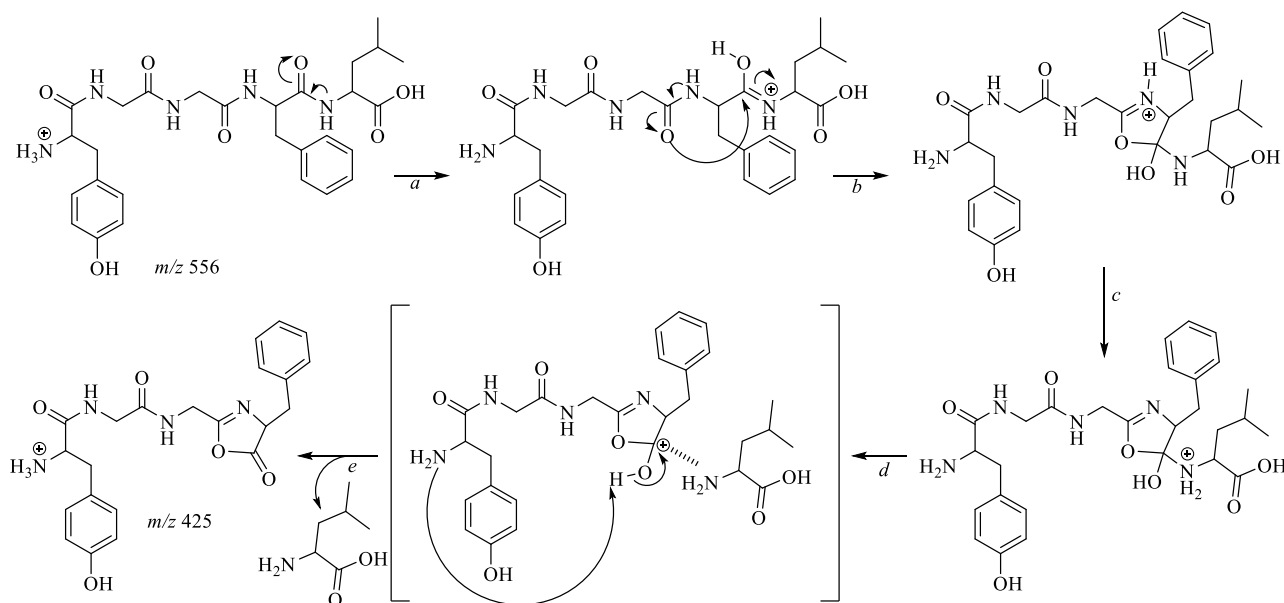


Figure 4-8 : Proposition de mécanisme de formation de l'ion b_4 (m/z 425) issu de la dissociation de l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline prenant en compte a) le concept du proton mobile, b) une substitution nucléophile intramoléculaire, c) la formation d'un cycle de type oxazolone conduisant d) à un complexe ion-neutre évoluant vers e) la formation de l'ion m/z 425 après séparation des entités chargée et neutre.

L'ion a_4 étant aussi un des ions majoritaires des spectres de fragmentation de la leucine enképhaline protonée, il peut être intéressant de décrire son mécanisme de formation, même si celui-ci n'est pas totalement élucidé.⁹ La Figure 4-9 présente ainsi l'origine de la formation de cet ion qui peut être issu

directement de la fragmentation de l'ion m/z 556 ou être le produit d'une dissociation secondaire impliquant la perte de CO à partir de l'ion m/z 425.

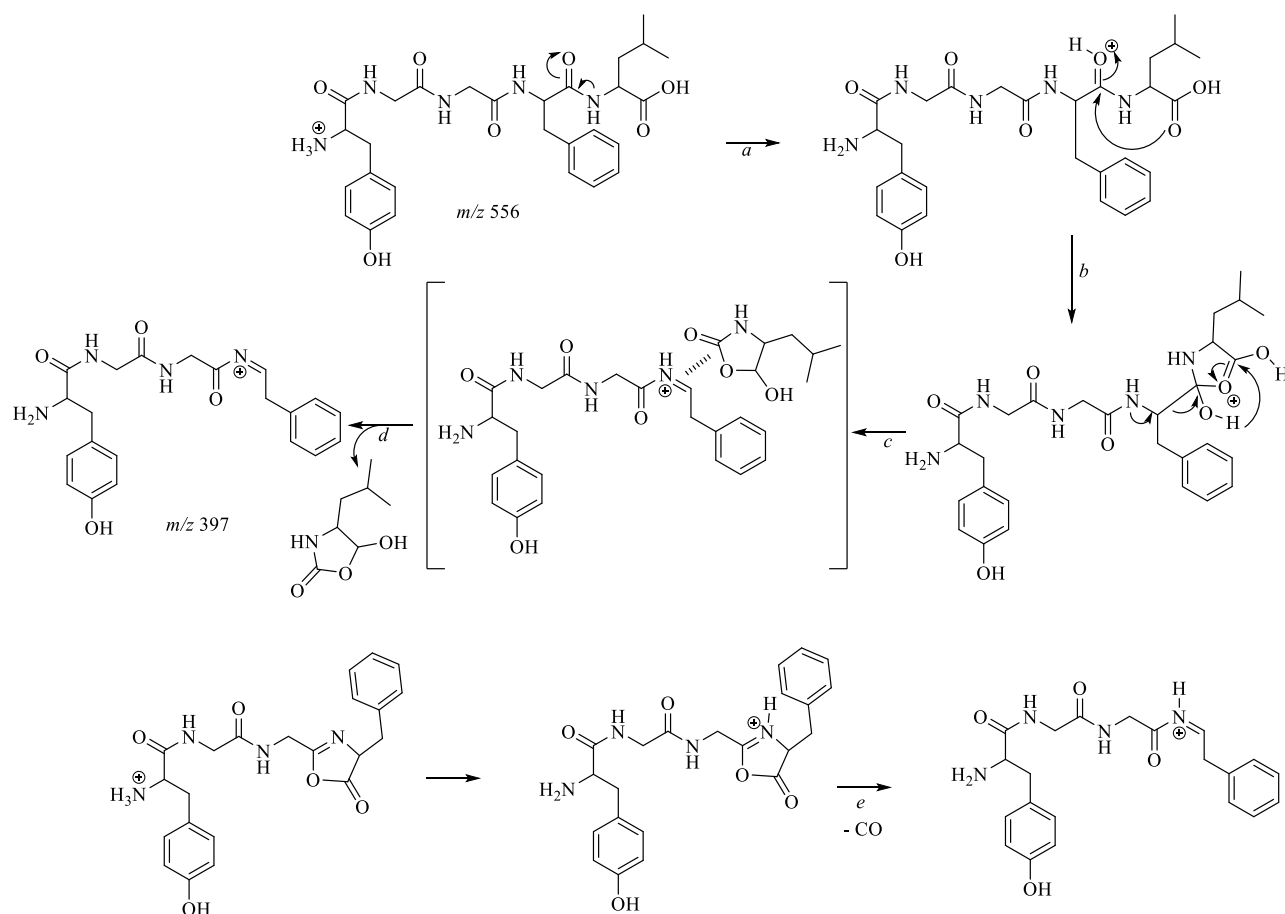


Figure 4-9 : Proposition de mécanisme de formation de l'ion a_4 (m/z 397) issu soit de la dissociation de l'ion $[M+H]^+$ de la leucine enképhaline prenant en compte **a)** le concept du proton mobile, **b)** une substitution nucléophile intramoléculaire, **c)** la formation d'un cycle de type oxazolone conduisant à un complexe ion-neutre évoluant vers **d)** la formation de l'ion m/z 397 après séparation des entités chargée et neutre. Un chemin de fragmentation alternatif est proposé en considérant que l'ion m/z 397 peut être le produit d'une réaction de dissociation de l'ion a_4 m/z 425 due à la perte d'une molécule de CO.

L'intensité des ions a_4 et b_4 sur les spectres MS-MS a conduit à les considérer comme ions diagnostiques de l'énergie interne de leur précurseur m/z 556 dans la méthode SY. De plus, les similitudes de leurs mécanismes de fragmentation ont permis de leur associer des caractéristiques thermocinétiques de réactivité similaires avec un facteur pré-exponentiel d'Arrhenius (A_{pe}) caractérisant l'entropie de système se dissociant, de 10^{-11} s^{-1} et une énergie critique de la réaction E_0 respectivement de 1,17 et 1,19 eV pour l'ion b_4 et l'ion a_4 . En outre, on peut mentionner que l'ion

$[M+H]^+$ de la leucine enképhaline est caractérisé par une section efficace de collision de 162 \AA^2 et une efficacité de transfert d'énergie au cours d'un processus collisionnel de 12,8 %.²

Il n'est pas nécessaire de décrire ici les autres mécanismes de fragmentation conduisant aux ions b_3 , y_2 et y_3 dont les structures sont reportées dans la Figure 4-10. En effet, l'ion b_3 est formé selon la même réactivité que l'ion b_4 et les ions y_2 et y_3 peuvent être considérés comme les ions complémentaires d'ions b_1 et b_2 qui n'ont pas conservé le proton lors de la séparation des entités constitutives du complexe ion-neutre formé au cours de la réaction.

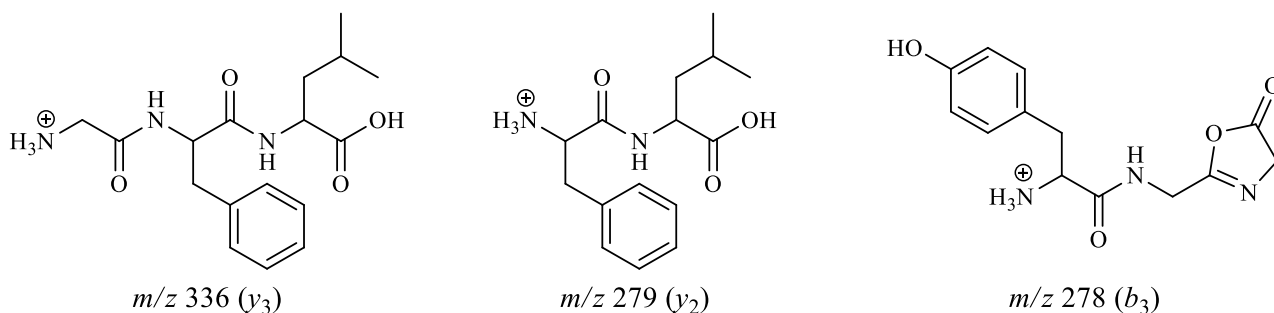


Figure 4-10 : Propositions de structure pour les ions y_3 , y_2 et b_3 produits par la dissociation de l'ion m/z 556

Les voies de fragmentation de la molécule protonée de la leucine enképhaline conduisant à la formation des ions b_4 , a_4 , b_3 , y_2 et y_3 sous activation collisionnelle basse énergie, peuvent être résumées dans le Schéma 4-1. Ce sont elles qui seront prises en compte pour la suite de l'étude.

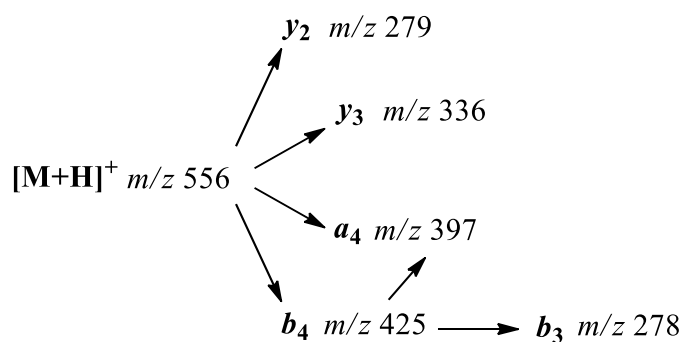


Schéma 4-1

2. Evaluation du comportement du faisceau d'ions m/z 556 dans le spectromètre de masse

La distribution d'énergie cinétique caractéristique d'un faisceau qui émerge de la zone de soft-landing, c'est-à-dire en arrière de la Lentille « Focus 6 » (ou Lens 6), peut être évaluée en modifiant graduellement le « *bias voltage* » appliqué sur le deuxième quadripôle. L'intensité des ions détectés sur le deuxième détecteur en fonction de la valeur IE 2 (tension correspondant à l'affichage *Ion*

Energy 2) permet de rendre compte de la proportion d'ions m/z 556 dont l'énergie cinétique est compatible avec une entrée dans le quadripôle (voir le chapitre sur les généralités en spectrométrie de masse). Dans notre cas, la mesure a été réalisée en considérant les valeurs minimales des tensions appliquées dans la zone de désolvatation (*Cone Voltage*) et sur la lentille d'extraction (*Extraction Lens*). L'objectif est de générer un faisceau d'ions avec des valeurs d'énergies internes et cinétique *a priori* les plus faibles dans les conditions d'utilisation de l'instrument (ceci sera confirmé dans le paragraphe suivant). Les résultats de la mesure et la distribution d'énergie cinétique obtenue sont reportés dans la Figure 4-11.

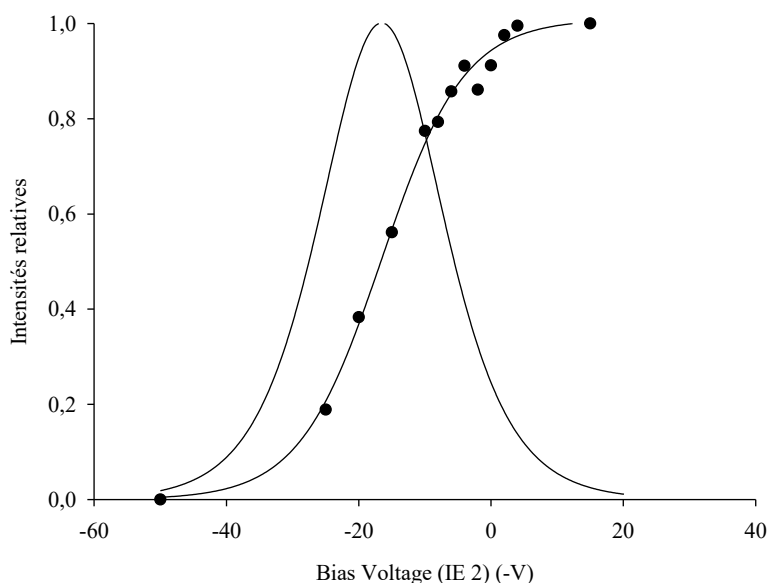


Figure 4-11 : Intensités relatives (-●-) et distribution d'énergie de l'ion m/z 556 en fonction de la polarisation axiale du deuxième quadripôle (IE 2) pour des valeurs de tension de cône de 30 V et de lentilles d'extraction de 3 V

On rappellera ici que le principe de la modification du « *bias voltage* », est de conférer suffisamment d'énergie cinétique aux ions pour les faire pénétrer dans le quadripôle malgré les champs de bordure. Ainsi, les données de la Figure 4-11 doivent être lues en considérant que dans le contexte d'ions positifs, la valeur du « *bias voltage* » doit être de plus en plus négative pour favoriser l'entrée d'une proportion croissante d'ions dans le quadripôle et augmenter leur intensité relative au détecteur. D'après la Figure 4-11, la largeur à mi-hauteur de la distribution est de 21,9 eV avec un maximum en valeur absolue à 16,5 eV. Ce qui conduit à anticiper en première approximation, que l'énergie cinétique caractéristique du faisceau d'ions mesurée à l'entrée du deuxième quadripôle, est compatible avec un processus de soft-landing voir (Chapitre 1). Cependant, mentionnons que dans ce cas, l'hypothèse de la distribution d'énergie cinétique du faisceau ionique et de sa valeur la plus

probable non modifiées entre la lentille « Focus 6 » et l'entrée du deuxième quadripôle ; c'est à dire au cours de la traversée des lentilles « Focus 7 à 8 » et de la cellule de collision hexapolaire, E_{lab} a été fixée à 0 V pour les présentes mesures.

L'influence de la tension de la lentille « Focus 6 » (zone de soft-landing) sur l'intensité des ions détectés a été également testée, en considérant différentes valeurs de la tension de la lentille d'extraction (ou Lens 3). Dans ce but, les rendements de survie de l'ion m/z 556 ont été mesurés en relevant les intensités de tous les ions fragments b_4 , a_4 , b_3 , y_2 et y_3 détectés sur les spectres de masse. Les résultats de ces mesures et des calculs de SY sont reportés dans la Figure 4-12.

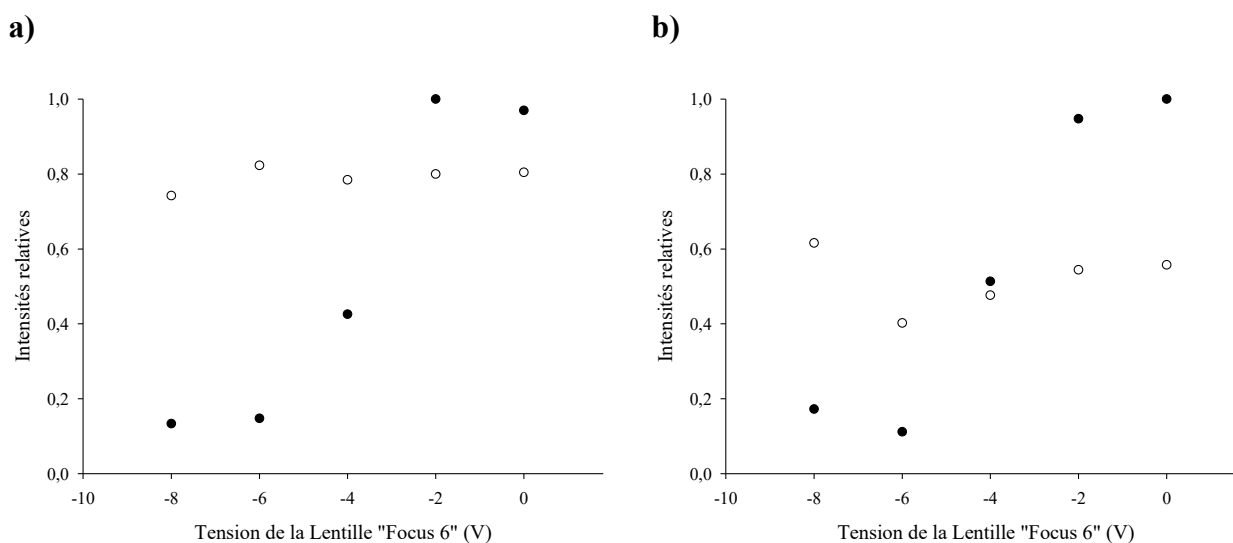


Figure 4-12 : Intensités relatives (●) et rendements de survie (○) de l'ion m/z 556 en fonction de la tension (-V) appliquée à la lentille « Focus Lens 6 » pour une valeur de cône de désolvation de 30 V et une tension de la lentille d'extraction de **a)** 5 V et **b)** 10 V.

Les points reportés sur la Figure 4-12, indiquent que l'intensité du courant détecté est maximale pour des tensions affichées autour de -2 V à 0 V de la lentille 6. On indiquera ici que leurs valeurs absolues des intensités maximales relevées sont respectivement de 2030826 nA et de 1286525 nA pour le point le plus élevé de la Figure 4-12a et de la Figure 4-12b. La valeur du potentiel de la lentille d'extraction détermine donc la quantité d'ions transitant dans cette région, mais elle influence aussi notablement le rendement de survie des ions m/z 556. En effet, les valeurs de SY indiquent que ceux-ci se fragmenteraient d'avantage à une valeur de 10 V. On notera d'ailleurs que le rendement de survie chute à une valeur $SY = 0,2$ lorsque la valeur de la tension de cette lentille est de 15 V (données non montrées ici). Ce qui confirme que la tension de la lentille d'extraction participe aussi à la définition de l'énergie interne de l'ion.

3. Evaluation de la distribution d'énergie interne des ions de la leucine enképhaline

La quantité d'ions qui interagissent avec la cible dans la zone de soft-landing dépend de leur survie au cours de leur trajet dans les différentes parties du spectromètre de masse. Les réactions de fragmentation sont en partie reliées à la quantité d'énergie interne des ions et la valeur de SY évaluée au niveau de la lentille Focus 6, est un paramètre pertinent pour anticiper l'efficacité de la collecte d'ions en soft-landing. En effet, l'accumulation d'énergie au sein de l'ion lors des processus collisionnels avec le gaz résiduel présent dans le Quattro II ou au cours de l'interaction avec la cible peut conduire à activer les fragmentations de l'espèce ionique si l'énergie critique de la réaction de dissociation est atteinte. Le rendement de survie des ions m/z 556 de la leucine enképhaline peut être calculé à partir de leur distribution d'énergie interne $P(E_{int})$ et des paramètres thermocinétiques de leur réaction de fragmentation.

MassKinetics est un logiciel de calculs théoriques qui permet de modéliser les processus impliqués dans les expériences de spectrométrie de masse et d'évaluer la distribution d'énergie interne des ions.¹¹ Il combine une modélisation des vitesses de réaction, des échanges d'énergie et des abondances d'ions en fonction de l'évolution des espèces au sein des différentes parties du spectromètre de masse. Au sein de MassKinetics, les ions sont caractérisés par leurs énergies internes et cinétiques qui définissent un « état » de l'ion. Le principe essentiel du modèle MassKinetics est d'utiliser les distributions d'énergie interne et les probabilités de transition entre différents « états ». Avec le logiciel MassKinetics, l'évolution de la valeur des constantes de vitesse de réaction est calculée en fonction de l'énergie interne au travers du concept de l'état de transition (TST pour *Transition State Theory*) et selon le formalisme décrit par la théorie RRKM/QET. Lors de la modélisation, les énergies cinétiques et/ou internes des ions en phase gazeuse peuvent être modifiées à cause *a)* de leur accélération dans un champ électromagnétique, *b)* de l'échange d'énergie radiative par émission et absorption de photons, *c)* d'échanges d'énergie au cours de collisions et *d)* de partage d'énergie lors de réactions chimiques. A l'aide de MassKinetics, les abondances d'ions et donc le rendement de survie théorique (SY_{THEO}), peuvent être aussi calculés précisément impliquant peu de paramètres empiriques ajustables. La modélisation requiert cependant les fréquences de vibration des réactifs, les fréquences de vibration des complexes activés et la valeur de l'énergie d'activation de la réaction. Les fréquences de vibration de la molécule protonée de la leucine enképhaline sont disponibles dans la littérature et comme il a été décrit précédemment, les fréquences de vibration du complexe activé peuvent être calculées à partir du fichier de fréquence de vibration du composé de départ en éliminant une fréquence correspondant à la coordonnée de la réaction (1200 cm^{-1}), puis en changeant la valeur de cinq fréquences de façon à obtenir un facteur pré-exponentiel d'Arrhenius $A_{pe} = 10^{-11}\text{ s}^{-1}$.^{2,12,13}

Pour le calcul des rendements de survie d'ions théoriques (SY_{THEO}) et pour l'évaluation des distributions d'énergie interne $P(E_{\text{int}})$, les paramètres suivants ont été considérés pour la modélisation :

- Ion précurseur :
 - Pour les réactions compétitives : m/z 556, Energie interne initiale = Distribution d'énergie thermique à 353 K - Energie cinétique initiale = valeur fixée en relation avec la tension du cône de désolvatation.
 - Pour les réactions consécutives : m/z 425, Energie interne initiale = Distribution d'énergie thermique à 353 K - Energie cinétique initiale = valeur fixée en relation avec la tension du cône de désolvatation.

Précisons que la distribution d'énergie thermique $P(E_{\text{Therm}})$ d'une entité chimique s'évalue

grâce à la relation :
$$P(E_{\text{Therm}}) = \frac{\rho(E_{\text{int}}) \exp\left(\frac{E_{\text{int}}}{k_B T}\right)}{\int_0^\infty \rho(E_{\text{int}}) \exp\left(\frac{E_{\text{int}}}{k_B T}\right)}$$
 où $\rho(E_{\text{int}})$ est la densité des états ro-

vibrationnels de la molécule à une valeur d'énergie E_{int} et T est la température fixée.

- Réactions :
 - m/z 556 \rightarrow m/z 425 \rightarrow m/z 397 ($E_0 = 1,17$ eV pour les 2 réactions et $A_{\text{pe}} = 10^{-11} \text{ s}^{-1}$)
 - m/z 556 \rightarrow m/z 397 ($E_0 = 1,19$ eV et $A_{\text{pe}} = 10^{-11} \text{ s}^{-1}$)
- Séquence de modélisation des expériences de spectrométrie de masse :
 - Formation des ions.
 - Excitation dite orthogonale dans la zone de désolvatation avec des collisions avec N_2 considérées à $P = 12$ Pa sur 2 cm.
 - Accélération électrostatique sur 1 cm et une tension correspondant au potentiel appliqué sur la lentille d'extraction, c'est-à-dire 5 ou 10 V.
 - Vol libre dans l'hexapôle de longueur 30 cm avec des collisions avec N_2 considérées à $P = 0,1$ Pa.
 - Vol libre dans le premier quadripôle de longueur 29 cm sans collision.
 - Vol libre dans le deuxième quadripôle jusqu'au détecteur sur une longueur 43 cm sans collision.

Les rendements de survie théoriques (SY_{THEO}) des ions m/z 556 calculés avec les paramètres de modélisation mentionnés ci-dessus ont été comparés avec les rendements de survie expérimentaux (SY). Ces résultats sont reportés dans le Tableau 4-1. Les SY_{THEO} sont calculés à une distance de vol correspondant à la fin de l'expérience de spectrométrie de masse au détecteur. Les distributions

d'énergie interne qui ont permis l'ajustement des résultats de la modélisation avec les mesures expérimentales, sont reportés dans la Figure 4-13, la Figure 4-14, la Figure 4-15 et la Figure 4-16

Conditions expérimentales sur le Quattro II	SY mesurés sur le Quattro II	Paramètres de modélisation de MassKinetics	SY_{THEO} calculés avec MassKinetics
Tension du cône (CV) : 30 V Lentille d'extraction : 5 V	0,80	Excitation dite orthogonale : 3 eV Accélération électrostatique : 5 V	0,88
Tension du cône (CV) : 40 V Lentille d'extraction : 5 V	0,33	Excitation dite orthogonale : 4 eV Accélération électrostatique : 5 V	0,38
Tension du cône (CV) : 40 V Lentille d'extraction : 5 V	4×10^{-4}	Excitation dite orthogonale : 5 eV Accélération électrostatique : 5 V	5×10^{-2}
Tension du cône (CV) : 30 V Lentille d'extraction : 10 V	0,61	Excitation dite orthogonale : 3 eV Accélération électrostatique : 10 V	0,72

Tableau 4-1: Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour les calculs de rendements de survie d'ions m/z 556

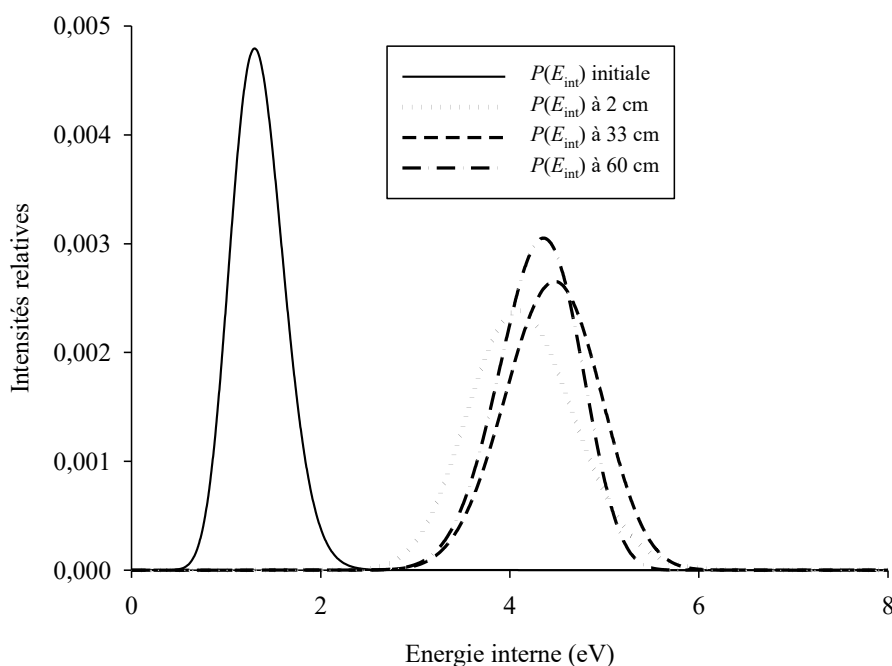


Figure 4-13 : Distributions d'énergie interne $P(E_{int})$ des ions $[M+H]^+$ m/z 556 de la leucine enképhaline évaluée à différentes distances dans le spectromètre de masse à partir de leur formation dans la source à pression atmosphérique précédant le cône de désolvatation porté à une valeur de 30 V et corrélée à une énergie cinétique initiale de 3 eV et une accélération électrostatique de 5 V (correspondant à la lentille d'extraction) pour la présente modélisation.

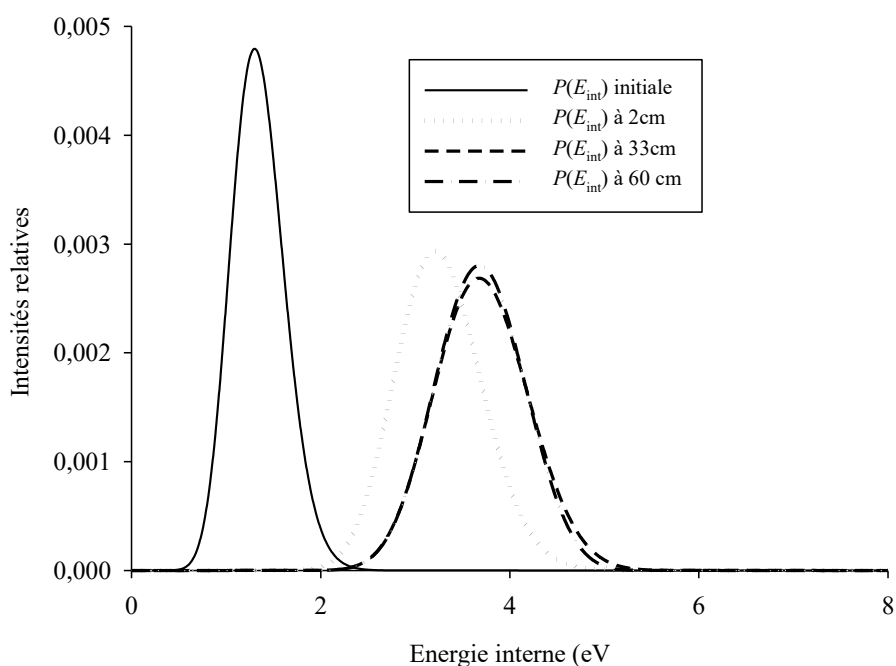


Figure 4-14 : Distributions d'énergie interne $P(E_{int})$ des ions $[M+H]^+$ m/z 556 de la leucine enképhaline évaluée à différentes distances dans le spectromètre de masse à partir de leur formation dans la source à pression atmosphérique précédant le cône de désolvation porté à une valeur de 40 V et corrélée à une énergie cinétique initiale de 4 eV et une accélération électrostatique de 5 V (correspondant à la lentille d'extraction) pour la présente modélisation.

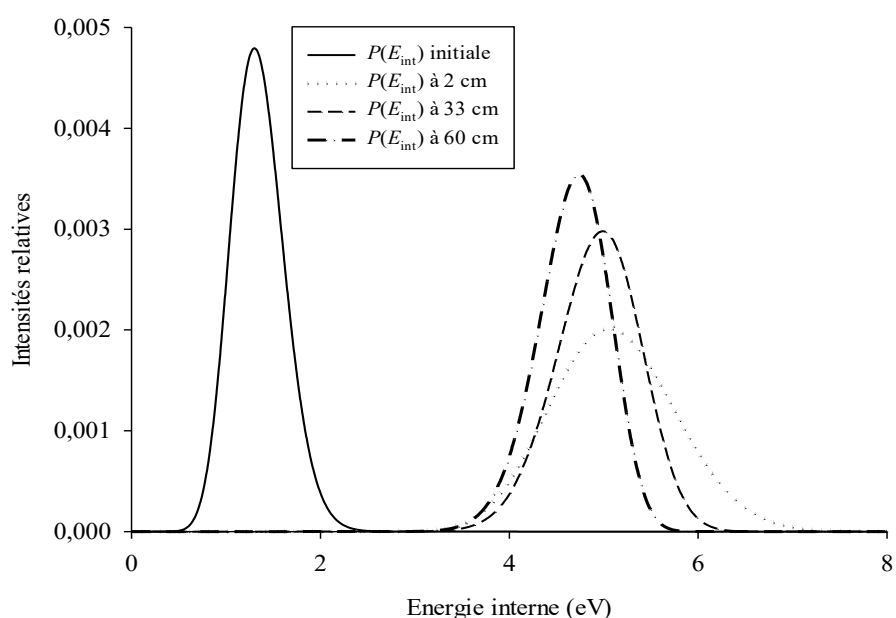


Figure 4-15 : Distributions d'énergie interne $P(E_{int})$ des ions $[M+H]^+$ m/z 556 de la leucine enképhaline évaluée à différentes distances dans le spectromètre de masse à partir de leur formation dans la source à pression atmosphérique précédant le cône de désolvation porté à une valeur de 50 V et corrélée à une énergie cinétique initiale de 5 eV et une accélération électrostatique de 5 V (correspondant à la lentille d'extraction) pour la présente modélisation.

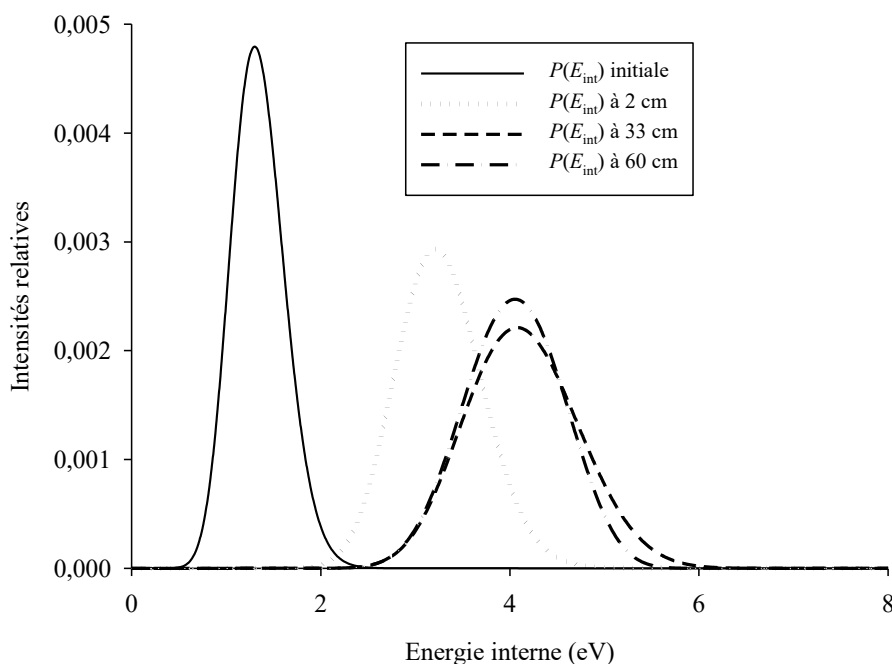


Figure 4-16 : Distributions d'énergie interne $P(E_{int})$ des ions $[M+H]^+$ m/z 556 de la leucine enképhaline évaluée à différentes distances dans le spectromètre de masse à partir de leur formation dans la source à pression atmosphérique précédant le cône de désolvatation porté à une valeur de 30 V et corrélée à une énergie cinétique initiale de 3 eV et une accélération électrostatique de 10 V (correspondant à la lentille d'extraction) pour la présente modélisation.

Toutes les courbes représentant les évolutions des distributions d'énergie interne des ions m/z 556 dans les différentes parties du spectromètre de masse, indiquent que lorsque les ions sont émis en phase gazeuse dans l'atmosphère à pression atmosphérique de la source ESI, leur distribution thermique à 353 K est centrée autour de $\sim 1,5$ eV. Cette distribution évolue à la sortie de la zone de désolvatation (2 cm), suite à l'activation collisionnelle liée à la tension appliquée sur le cône de désolvatation (30 ou 40 V) et à la pression qui y règne. Si cette étape permet en théorie, d'éliminer les dernières molécules de solvant qui interagiraient avec l'ion gazeux, elle contribue aussi à accumuler suffisamment d'énergie interne dans l'espèce activée puisque la courbe $P(E_{int})$ pour une trajectoire de col de 2 cm, est déplacée vers les plus fortes valeurs d'énergie. Si l'énergie critique d'activation des réactions de fragmentation est atteinte, alors l'ion m/z 556 activé se dissocie. Cela se produit soit dans la zone de désolvatation, soit plus en aval dans le spectromètre de masse, en fonction de la cinétique de dissociation. Cependant, au niveau de l'hexapôle, les ions qui ont subi une accélération supplémentaire due à la lentille d'extraction (5 ou 10 V), traversent cette région du spectromètre où règne une pression de 10^{-3} mbar, ce qui est comparable à une cellule de collision. Dans ce contexte les ions accumulent une quantité croissante d'énergie interne qui conduit à évaluer des $P(E_{int})$ encore plus « élevée » à la sortie de l'hexapôle de transfert (33 cm). Celles-ci sont

caractéristiques d'un ensemble de processus d'activation et de décomposition des ions de plus haute énergie. C'est pour cette raison que les courbes $P(E_{int})$ à la sortie de l'hexapôle de transfert, tendent à être plus étroites en se déplaçant vers des plus hautes valeurs d'énergie. Enfin, avant d'atteindre la zone de soft-landing (60 cm), les ions activés ne sont plus soumis à des collisions dans le premier quadripôle, parce que la pression y est trop basse. Dans ce contexte, il n'y a plus de phénomène d'augmentation d'énergie interne. Seules les réactions de fragmentation des ions de plus haute énergie se produisent, conduisant *in fine* à des $P(E_{int})$ à longueur de vol de 60 cm, plus étroites.

Quoi qu'il en soit, tous ces processus conduisent à diminuer de façon plus ou moins importante le rendement de survie d'ions qui sont destinés à être collectés dans la zone de soft-landing, celle-ci se situant à une distance de 0,6 m sur le parcours des ions (voir Figure 4-17).

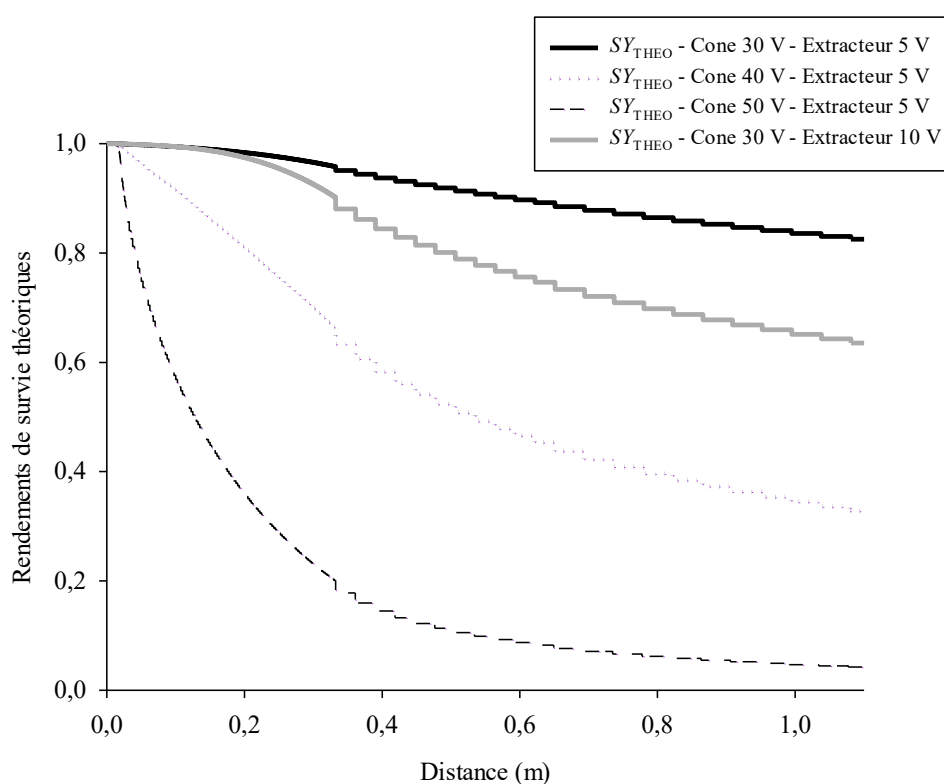


Figure 4-17 : Rendements de survie d'ions théoriques (SY_{THEO}) en fonction du trajet des ions dans le spectromètre de masse calculés à partir des valeurs d'énergie cinétiques initiales de 3 eV (Cône 30 V), de 4 eV (Cône 40 V), de 5 eV (Cône 50 V) et des accélérations électrostatiques correspondant à la tension de la lentille d'extraction (Extracteur)

Ainsi que l'indiquent les courbes de la Figure 4-17, il apparaît clair que les meilleures conditions expérimentales à imposer pour mettre en place le processus de soft-landing sont une tension du cône de désolvatation de 30 V et une tension de lentille d'extraction de 5 V ; ce qui permet d'atteindre une valeur de SY proche de 90 %. En outre, si on se réfère aux études menées sur le comportement du

faisceau d'ions, les paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse Quattro II, doivent aussi considérer une valeur de la lentille Focus de l'ordre de -2 à 0 V.

III. Simulation des trajectoires dans la zone de soft-landing par le logiciel SIMION®

SIMION® est un logiciel principalement utilisé pour calculer les champs électriques et leur influence sur les trajectoires des particules chargées lorsqu'elles sont soumises à une configuration d'électrodes sous tension, que ce soit des potentiels radiofréquences (quasi-statiques) ou des champs magnétiques.^{14,15,16,15,17,18} SIMION® fournit des fonctionnalités de support étendues à la définition de la géométrie de l'instrument, les possibilités programmation additionnelles par l'utilisateur, l'enregistrement des données ou la visualisation des résultats. Il s'agit d'une plate-forme abordable mais polyvalente, largement utilisée depuis plus de 30 ans pour simuler les effets des lentilles, les fonctionnements des spectromètres de masse et d'autres types de systèmes d'optique pour particules.^b SIMION calcule principalement les champs électrostatiques 2D/3D par les méthodes de différences finies (méthodes de sur-relaxation optimisée et de multi-maillage) et Runge-Kutta pour résoudre les équations aux dérivées partielles requises, en particulier l'équation de Laplace, et les équations aux dérivées ordinaires.

1. Modélisation du spectromètre de masse

L'utilisation de SIMION impose certaines contraintes. En effet, les simulations mobilisent de la mémoire vive des stations de calculs utilisées en termes de RAM et imposent donc des limitations dans l'élaboration du modèle à créer. Il est ainsi préférable de partitionner le système à modéliser en un certain nombre « d'instances ». Une instance représente une boîte comportant un nombre de points délimitant un volume et leur utilisation implique de suivre la procédure suivante :

- Dimensionner les instances au point prêt,
- Définir les différentes parties du système complet à modéliser,
- Représenter les différentes électrodes permettant l'application des potentiels.

La minimisation du nombre de points du système s'effectue grâce à des opérations de symétrie à partir d'axes x , y et z prédéfinis ; ce qui permet de diviser par 3 le nombre de points à simuler. Dans le cas où certaines composantes du système ne possèdent pas d'axe de symétrie, les instances doivent être définies de façon plus détaillée. Un schéma précis a donc dû être établi pour simuler les parties du

^b Version utilisée pour la présente étude : Dahl, D. A. SIMION 3D Version 8.2.0.0, Users' Manual Publication No. INEL-95/0403, Lockheed Idaho Technologies Company, Idaho Falls, ID, U.S.A., 2019.

spectromètre de masse Quattro II qui regroupent le préfiltre, l'analyseur quadripolaire et la lentille 6 (voir Figure 4-18).

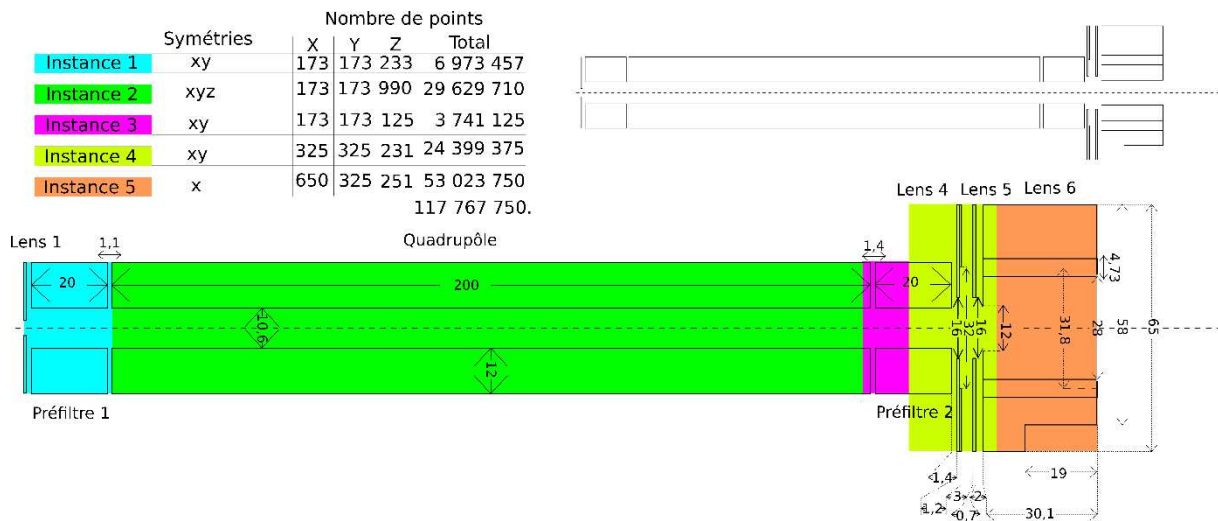


Figure 4-18 : Différentes instances de la zone de dépôt

La réalisation d'une instance implique le dimensionnement des électrodes auxquelles on assigne un potentiel. Un exemple d'une telle instance est reporté dans la Figure 4-19.

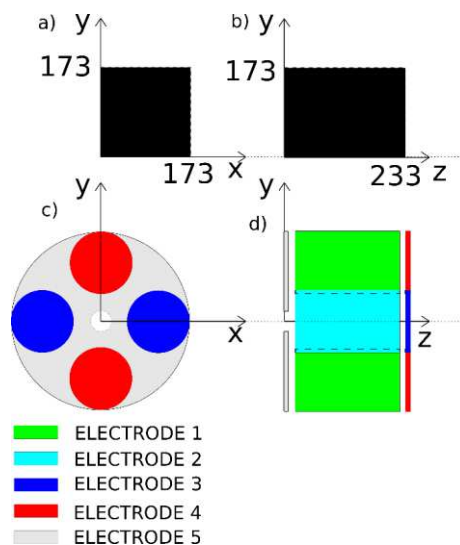


Figure 4-19 : Graphes représentant le nombre de points **a)** dans le plan xy , **b)** dans le plan xy et schéma des instances représentant **c)** le quadripôle correspondant dans le plan xy et **d)** le préfiltre dans le plan yz .

La Figure 4-19 décrit le résultat de la réalisation de l'instance composée de lentilles, du préfiltre et du quadripôle. Le positionnement des électrodes est un paramètre important, d'abord parce qu'il gouverne l'alignement de cette instance avec la suivante, puis parce qu'il permet d'établir le champ transitoire entre le préfiltre et le quadripôle. Mentionnons que les champs sont indépendants les uns des autres entre les instances, mais que leur influence sur le faisceau ionique est continu sur tout le trajet des ions.

Le rôle du préfiltre dans un spectromètre de masse a été précédemment défini et les potentiels auxquels il est soumis n'impactent pas le fonctionnement du quadripôle. Il s'agit ici de n'appliquer qu'un potentiel sur les électrodes cylindriques 1 et 2 du préfiltre qui sont représentées dans la Figure 4-19d. Le quadripôle 1 qui fonctionne en mode résolution ou balayage, est défini par les électrodes 3 et 4 de la Figure 4-19c sur lesquelles des potentiels opposés seront appliqués. L'électrode 5 définit les conditions de focalisation des ions au centre du préfiltre.

Les instances de simulation ont été réalisées avec l'interface utilisateur qui fonctionne sous langage de programmation python. La librairie associée est obtenue via le lien « https://simion.com/info/python_simion.pa.html#simion-pa-pa-library-in-python ». La procédure suivie pour cette réalisation et qui est décrite précisément dans l'Annexe 1 du présent manuscrit, prend en compte un certain nombre de données intégrées sous forme de bibliothèques dans la suite logiciel et est initiée à partir de l'importation des libraires dites « `simion.path` » et « `math` ».

L'ensemble des étapes décrites dans l'Annexe 1 a été appliqué à chacune des instances qui permettait de décrire l'influence du fonctionnement des parties de l'analyseur du spectromètre de masse Quattro II qui sont concernées par l'expérience de soft-landing. Les résultats de ces modélisations sont visibles dans la Figure 4-20.

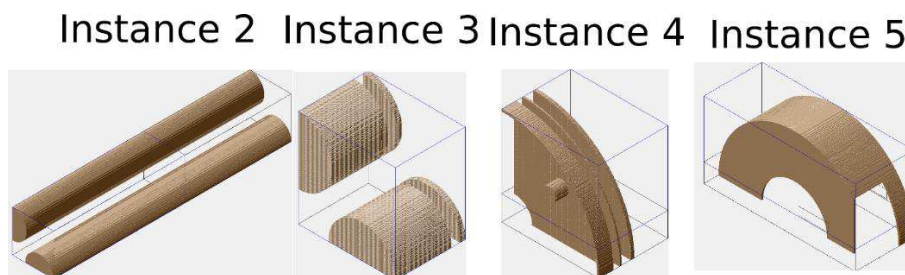


Figure 4-20 : Visualisation 3D des différentes instances réalisées

La modélisation complète de la zone de dépôt a été possible d'abord grâce à un « assemblage » des différentes instances entre elles *via* le chargement des différents tableaux de potentiels de l'interface SIMION® (voir Figure 4-21), puis au travers d'un véritable alignement manuel de ces instances, tel que montré dans la Figure 4-22.

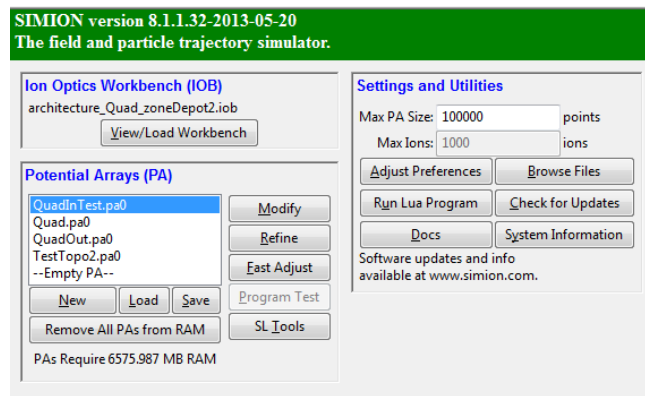


Figure 4-21 : Interface de chargement des tableaux de potentiels SIMION®

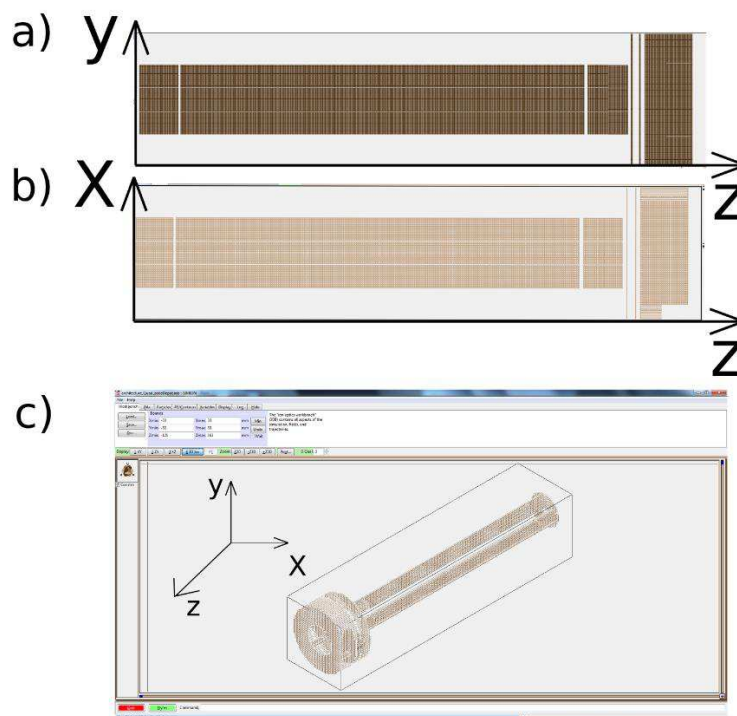


Figure 4-22 : Visualisation du plan a) « yz », b) « xz » et c) vue 3D de la zone de dépôt alignée

2. Simulation des trajectoires d'ions

La définition des particules est associée aux différents paramètres de leur positionnement dans l'espace ainsi qu'à leur énergie cinétique initiale. Avec SIMION®, les ions sont produits au centre de la lentille 1 positionnée à l'entrée du quadripôle. Le faisceau d'ions a été préalablement défini selon une densité de répartition de charges de même signe et une trajectoire initiale présentant une divergence angulaire de l'ordre de 10° (voir Figure 4-23).

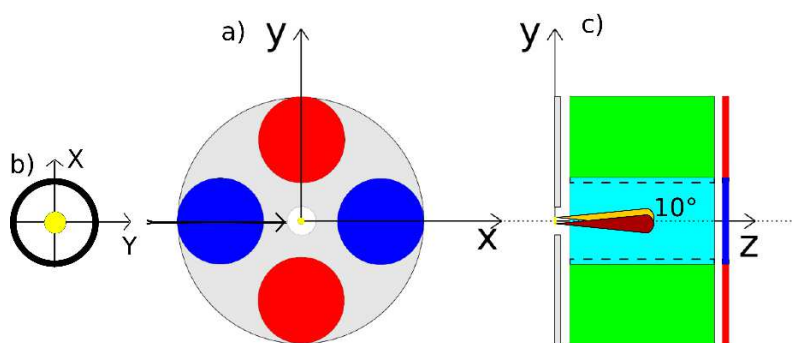


Figure 4-23 : Visualisation dans le plan « yx » **a)** du quadripôle avec en rouge, l'électrode 3, en bleu l'électrode 4 et en gris, l'électrode 5, **b)** de la zone d'apparition des ions générée représentée par le cercle plein jaune, et dans le plan « yz » **c)** de la zone d'entrée du quadripôle mettant en évidence la divergence angulaire du faisceau d'ions.

Les caractéristiques des particules sont celles de la molécule protonée de la leucine enképhaline ($[M+H]^+$ m/z 556) ont été définies dans SIMION®. La procédure utilisée est décrite dans l'Annexe 1 de ce manuscrit sachant qu'un total de 10 groupes de 100 particules a été généré dans SIMION®. Un premier groupe est défini avec une énergie cinétique de 1 eV, puis la valeur d'énergie cinétique des autres groupes est incrémentée d'un eV jusqu'à la valeur de 10 eV.

Pour simuler la trajectoire du faisceau d'ions, un potentiel a été défini pour chacune des électrodes modélisées. Ainsi que le décrit la Figure 4-24, les tensions appliquées sont les suivantes :

- Tension de la Lens 1 ou lentille 1 : 0 V.
- Tension de la Lens 4 ou lentille 4 : 0 V.
- Tension de la Lens 5 ou lentille 5 : 100 V.
- Potentiels radiofréquences des préfiltres d'entrée et de sortie de l'analyseur quadripolaire : 200 V, $f = 832$ kHz. Leur évolution dans le temps est illustrée dans la Figure 4-25.

Le potentiel « DC-offset » ou « bias voltage » de l'analyseur quadripolaire, nommé *Ion Energy* (IE) dans le logiciel MassLynx du Quattro II et la tension applicable sur la lentille 6 (Valtricham, Lens 6 ou Focus Lens), sont ajustées en fonction de la simulation de trajectoires d'ions mise en œuvre avec SIMION®.

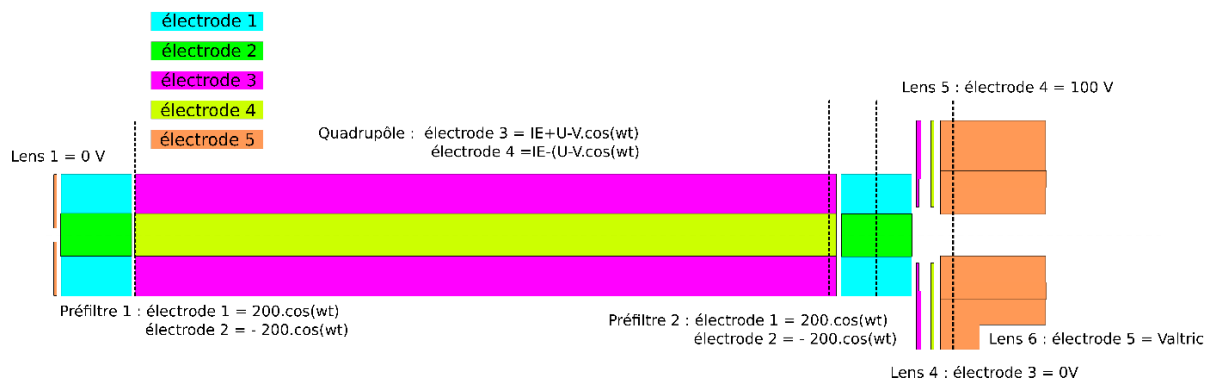


Figure 4-24 : Description des potentiels associés à la simulation

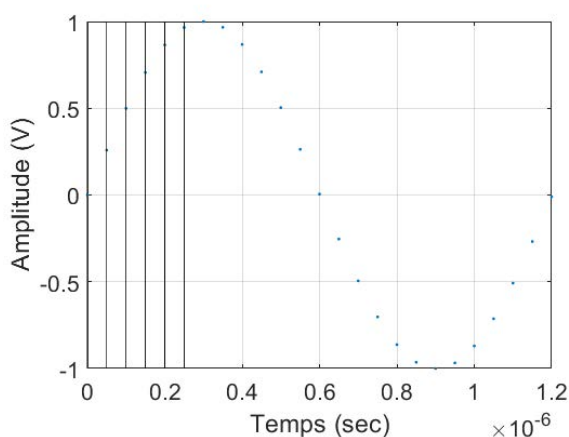
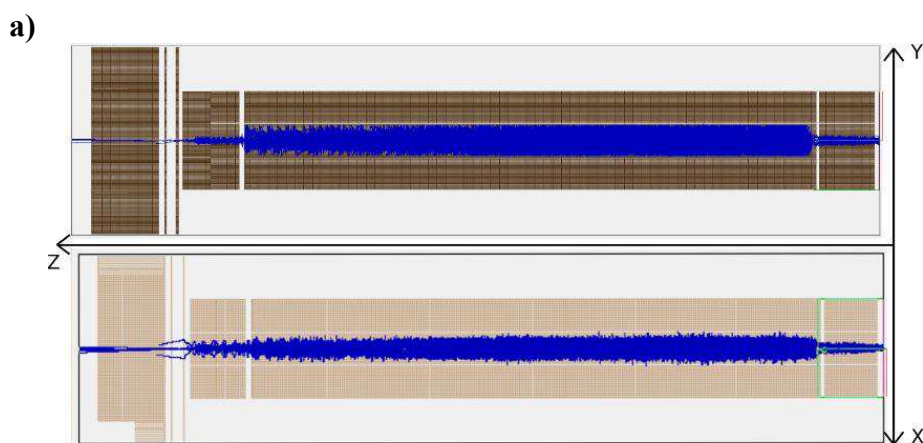


Figure 4-25 : Evolution temporelle du potentiel radiofréquence appliqué sur l'analyseur quadripolaire

La Figure 4-26 présente le résultat de la simulation de trajectoire des 10 groupes de 100 ions de rapport m/z 556. Cette simulation indique que malgré les oscillations de fortes amplitudes dans le quadripôle, le faisceau d'ions tend à être focalisé au centre de la lentille 6 grâce à l'action des lentilles 4 et 5.



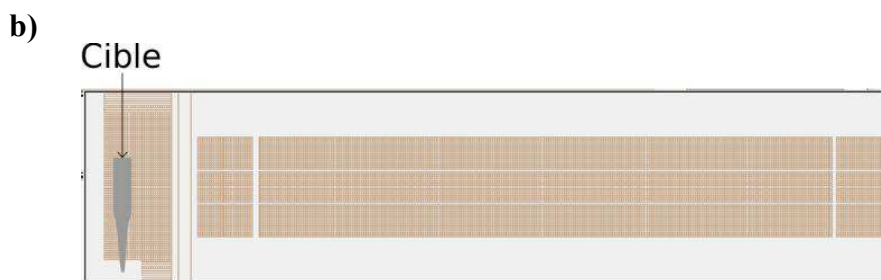


Figure 4-26 : a) Simulation dans les plans xy et yz , de la trajectoire d'ions de rapport m/z 556 d'énergie cinétique initial de 1 eV, traversant l'optique ionique du Quattro II ($IE = 0$ V) et b) indication du positionnement de la cible dans la lentille 6 pour le soft-landing.

La quantité d'ions initiale étant fixée dans la modélisation SIMION[®], il est possible de calculer leur taux de transfert à la fin du trajet du faisceau qui se situe dans la lentille 6. Ce qui permet de révéler le rôle du potentiel IE de la tension VAltrinchem.

L'influence du potentiel IE sur la quantité d'ions collectés peut être mise en évidence en variant ce potentiel de 0 à 12 V lors des simulations de trajectoire de ces ions. La Figure 4-27a présente le taux de transfert des 10 groupes d'ions de rapport m/z 556 définis par leur énergie cinétique initiale de 1 à 10 eV, en fonction du potentiel IE. Il apparaît ici que même si des valeurs de potentiel IE > 2 V, apparaissent constituer un facteur favorable, le taux de transfert semble dépendre essentiellement de l'énergie cinétique initiale des ions, celle-ci devant être suffisante, c'est à dire supérieure à 3 eV. D'ailleurs, la Figure 4-27b montre que le potentiel IE ne peut être clairement corrélé au taux de transfert lorsque les ions sont animés de cette énergie cinétique critique de 3 eV.

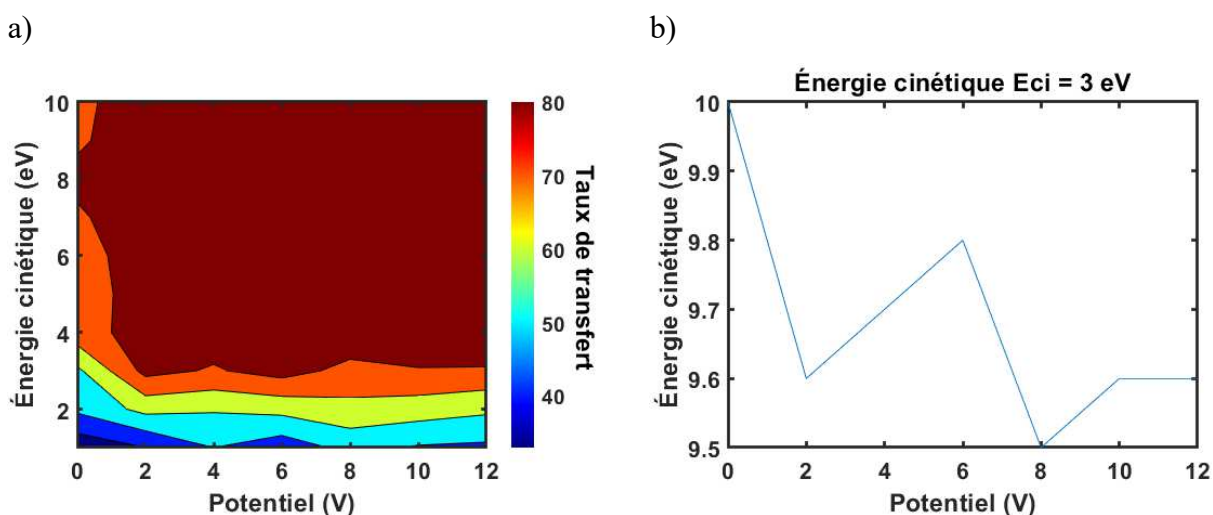


Figure 4-27 : a) Taux de transfert d'ions de rapport m/z 556 en fonction du potentiel IE, pour les énergies cinétiques initial variant de 1 à 10 eV et b) courbe représentant l'énergie cinétique des ions m/z 556 dans la lentille 6 en fonction du potentiel IE, pour une énergie cinétique initiale des particules de 3 eV.

L'influence du potentiel appliqué sur la lentille 6 ou VAltrincham est mise en évidence en modifiant la tension appliquée entre les valeurs 0 et 12 V. La Figure 4-28 présente les résultats de la simulation des trajectoires pour des potentiels appliqués de 0 V, 6 V et 9 V, la dispersion en énergie cinétique des ions étant ici comprise entre 1 et 5 eV. Remarquons qu'il n'est pas nécessaire de leur imposer une énergie cinétique initiale largement supérieure à 3 eV, puisque le principe est ici de mettre en évidence les effets d'une post-accélération à la sortie du quadripôle. La meilleure focalisation du faisceau se produit lorsqu'un potentiel de 6 V est appliqué à la lentille VAltrincham (voir Figure 4-28b). En effet l'absence de tension conduit à une divergence importante (voir Figure 4-28a) qui pourrait laisser anticiper une moindre résolution spatiale du dépôt et un potentiel trop positif conduit à une répulsion d'ions hors de la zone de soft-landing (voir Figure 4-28c).

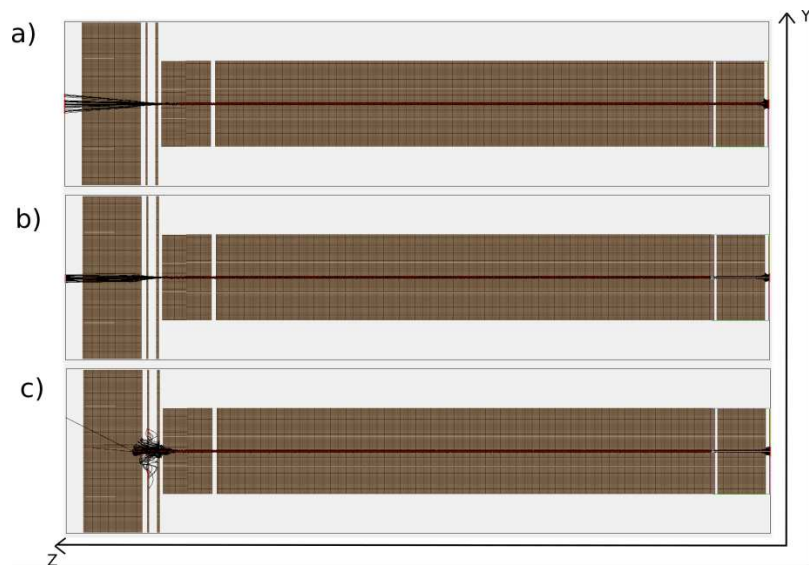


Figure 4-28 : Simulation du trajet d'un faisceau d'ions d'énergies cinétiques initiales de 1 à 5 eV pour un potentiel VAltrincham de **a)** 0 V, **b)** 6 V et **c)** 9V (IE = 0 V).

La barrière de potentiel créée par la lentille VAltrincham peut être mieux illustrée au travers de la Figure 4-29.

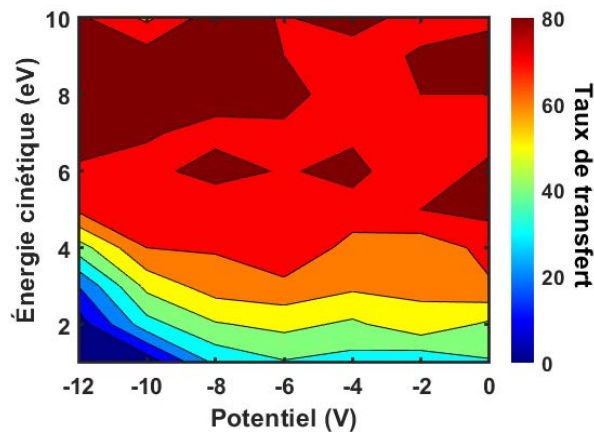


Figure 4-29 : Taux de transfert pour d'ions de rapport m/z 556 d'énergies cinétiques initiales variant de 1 à 10 eV en fonction du potentiel d'arrêt compris entre 0 à -12 V

Les courbes reportées dans la Figure 4-29, confirment que les ions semblent devoir être animés d'une énergie cinétique initiale d'au moins 4 eV pour traverser la zone de soft landing et indiquent que les valeurs de potentiel les plus adaptées pour le passage d'ions aux travers de cette lentille VAltrincham semblent devoir être comprises entre -12 et -6 V. Celui-ci semble s'atténuer pour une valeur située autour de -8 et -9 V, pour ensuite être stoppé vers -12 Volt. Ce comportement permettrait de déduire un faisceau d'ions dont l'énergie cinétique serait comprise entre 3 eV et 1 eV. Cependant, si on se réfère aux données de la littérature concernant les valeurs d'énergie cinétique des ions incidents entrant en contact avec une surface-cible, il apparaît que ces valeurs doivent être de l'ordre de quelques dizaines d'eV, pour éviter que le processus de soft-landing entre en compétition avec les phénomènes de chimisorption ou de physisorption. De façon complémentaire, mentionnons que des valeurs d'énergie cinétique trop importantes (> 50 eV), induiraient des réactions de dissociation par collision avec la surface (SID), ce qui va à l'encontre de l'objectif recherché lié au dépôt d'ions intacts. Dans ce contexte, les études de simulation de trajectoires d'ions ont été complétées en conférant à ces ions émergent du quadripôle, des valeurs d'énergie cinétique pouvant atteindre 30 eV. Ceci a été réalisé grâce à l'application au niveau de la VAltrincham, de potentiels d'accélération de 0 à 30 V par incrément de 1 V, en prenant toujours en compte un ensemble de 10 groupes de 100 ions générés à l'entrée du quadripôle et avec une dispersion en énergie cinétique de 1 eV à 10 eV. Les résultats de ces simulations sont reportés dans la Figure 4-30. Ils traduisent le fait que l'augmentation du potentiel de la VAltrincham (jusqu'à 30 V) qui doit théoriquement permettre d'obtenir une énergie cinétique des ions interagissant avec la surface-cible selon les conditions du régime hyperthermique du soft-landing, ne modifie que très faiblement le taux de transfert d'ions dans cette zone et donc l'efficacité de leur collecte.

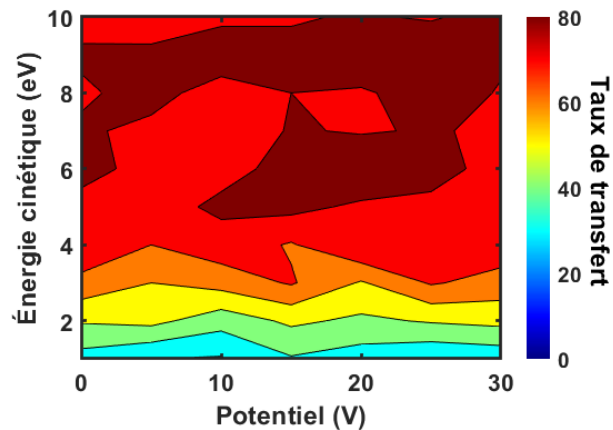


Figure 4-30 : Taux de transfert des ions de rapport m/z 556 pour une énergie cinétique initial de 1 à 10 eV et des potentiels d'accélération variant de 0 à 30 V

Il faut remarquer ici que dans toutes les simulations réalisées, il n'a pas été fait mention de la dispersion en énergie cinétique que peuvent induire les différentes parties du spectromètre de masse traversées par le faisceau d'ions, comme par exemple le quadripôle. Dans notre cas, nous avons donc d'abord considéré la formation d'un faisceau d'ions monoénergétiques de 3 eV à l'entrée du quadripôle. Puis, les différentes valeurs d'énergie cinétique des ions qui ont été calculées en fin de parcours grâce à la simulation, ont été relevées pour une valeur de $V_{Altrincham}$ de 20 V. Elles ont été reportées selon la courbe verte de la Figure 4-31. Enfin, l'équation d'une sigmoïde à laquelle cette courbe a été associée par interpolation (voir la courbe rouge au niveau de la Figure 4-31), a conduit à générer une distribution d'énergie cinétique des ions grâce à l'équation de sa dérivée.

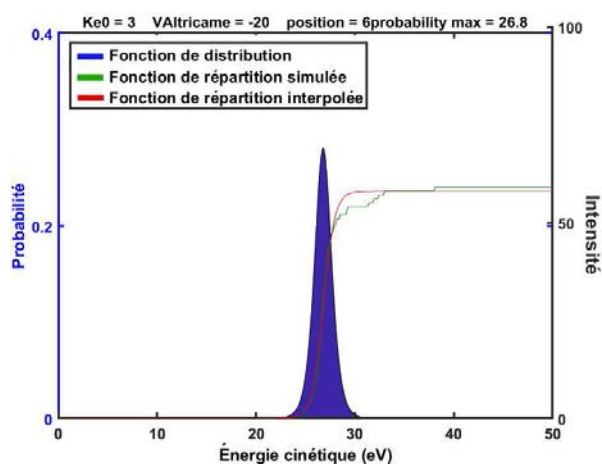


Figure 4-31 : Répartition des énergies cinétiques des ions m/z 556 d'énergie cinétique initiale de 3 eV subissant un potentiel d'accélération de 20 V sur la zone de dépôt (courbe verte), fonction de répartition interpolée (courbe rouge) et distribution de l'énergie cinétique du faisceau d'ions.

D'après la distribution d'énergie cinétique des ions observée sur la Figure 4-31 avec un maximum centré sur 27 eV et une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 2 eV (courbe bleue), les ions d'énergie cinétique initiale de 3 eV qui pénètrent dans la zone de soft-landing portée à un potentiel de 20 V, seraient donc soumis à une accélération supplémentaire ; celle-ci serait due aux champs électriques générés par les autres parties en amont du spectromètre de masse. Leurs effets provoqueraient aussi une dispersion en énergie cinétique de ± 1 eV autour de ce maximum, et ceci, indépendamment des conditions initiales.

Les mêmes simulations et traitements de données ont été réalisés pour différentes valeurs de potentiel VAltrincham. Les valeurs des maximum des courbes de distribution d'énergie cinétique ont été relevées afin d'établir le graphe de la Figure 4-32. L'évolution est linéaire et la valeur de l'ordonnée à l'origine traduit une accélération de ~ 7 eV imposée aux ions d'énergie cinétique initiale de 3 eV, lorsqu'ils traversent les parties du spectromètre de masse situées en amont de la zone de dépôt.

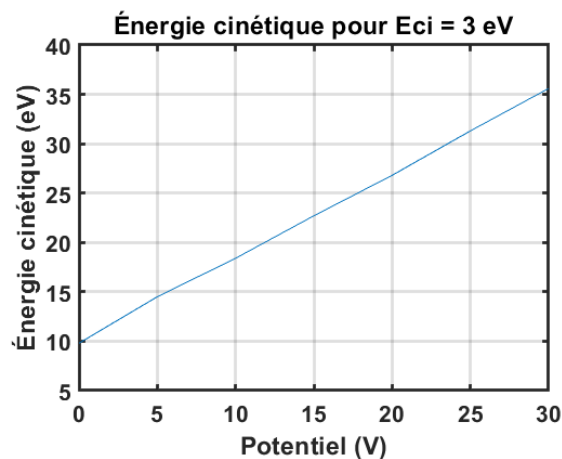


Figure 4-32 : Graphe représentant l'évolution du maximum de distribution d'énergie cinétique des ions en fonction du potentiel VAltrincham

Pour se rapprocher le plus possible d'un cas concret, toutes ces simulations ont été effectuées en considérant un faisceau d'ions constitué de trois populations de particules chargées, définies chacune par leur valeur d'énergie cinétique initiale, c'est à dire de 1 eV, 2 eV ou 3 eV. Les résultats de chacune de ces simulations et la somme de leur contribution sont reportées dans la Figure 4-33.

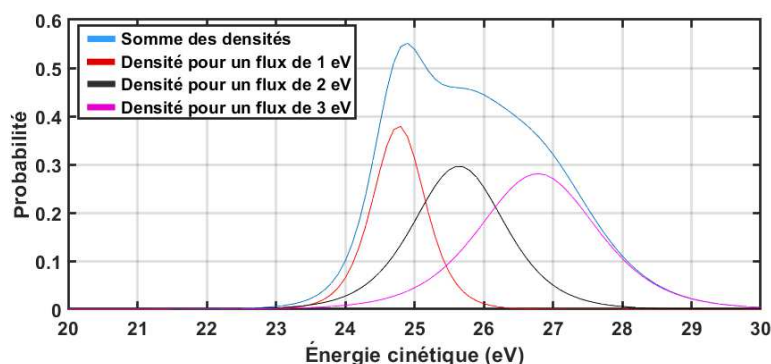


Figure 4-33 : Distributions d'énergie cinétique pour un faisceau d'ions composé de la même proportion de particules d'énergie cinétique initiale égale à 1, 2 et 3 eV

L'application d'un potentiel de 20 V sur la lentille Focus 6 ou VAltrincham Lens, qui nous semble compatible avec un régime d'interaction de type hyperthermique d'un faisceau d'ions de rapport m/z 556 avec une surface, ne modifiera pas le taux d'ions transitant dans la zone de soft-landing et conduira à anticiper une distribution d'énergie cinétique centrée au minimum sur une valeur de l'ordre de 26 eV avec une largeur à mi-hauteur de 3 eV, si l'énergie cinétique initiale des ions est égale à 2 ± 1 eV.

IV. Réalisation du dépôt par soft-landing de motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ et des ions fragments $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$

1. Préparation des surfaces-cibles

Les surfaces-cibles sont composées d'un substrat en verre borosilicate de dimensions $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ et d'épaisseur 0,16-0,19 mm. Après nettoyage du substrat par ultrasonication dans un détergent, puis rinçage dans de l'eau distillée et dans une solution de méthanol absolu, une première couche d'accrochage de titane de 5 nm a été déposée, suivi du dépôt d'une couche d'or de 100 nm par électrodéposition.^c Enfin la fonctionnalisation de la surface par les monocouches auto-assemblées d'alcanethiols est réalisée par immersion des surfaces-cibles d'or dans une solution de méthanol (qualité UPLC grade) contenant le 1-dodécane-thiol (HSAM) ou le 1H,1H,2H,2H-perfluorodécane-thiol (FSAM), sous atmosphère contrôlée.^d Ces étapes sont résumées dans la Figure 4-34.

^c La préparation des surfaces-cibles et le dépôt d'or ont été effectués sous la supervision du Dr. Emmanuel Jacques de l'équipe Microélectronique & Microcapteurs de l'IETR et grâce aux moyens techniques mis à disposition par l'équipe MM.

^d Cette étape a été réalisée en collaboration avec le Dr. Eric Levillain de l'équipe ERDySS (Electrochimie, Réactivité, Dynamique et Structuration de Surfaces) du laboratoire MOLTECH Anjou (UMR-CNRS 6200) de l'Université d'Angers.

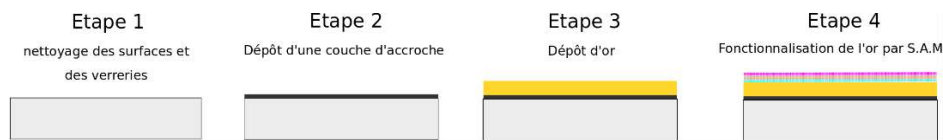


Figure 4-34 : Etapes de réalisation de la surface-cible fonctionnalisée

Comme le montre les photographies de la Figure 4-35, la fonctionnalisation de la surface par HSAM peut être contrôlée par des mesures d'angle de contact, la mouillabilité de la surface diminuant avec l'acquisition par le support de propriétés hydrophobes.

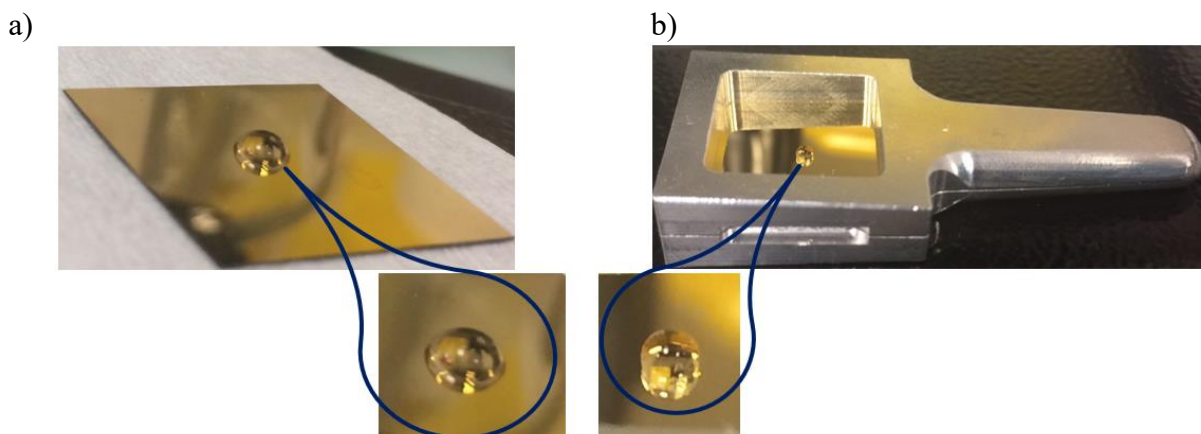


Figure 4-35 : Photographies d'une surface d'or **a)** non fonctionnalisée et **b)** fonctionnalisée par une SAM de dodécane-thiol (HSAM)

La régularité de la monocouche a également été vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB). Les images MEB reportées dans la Figure 4-36, indiquent que la méthode utilisée pour la réalisation des surfaces-cibles fonctionnalisées, semble conduire à un recouvrement homogène de la surface d'or (Figure 4-36(a)) par les molécules de perfluorodécane-thiol adsorbées, même si des défauts peuvent apparaître à certains endroits lorsque pour des valeurs d'agrandissement plus importantes.

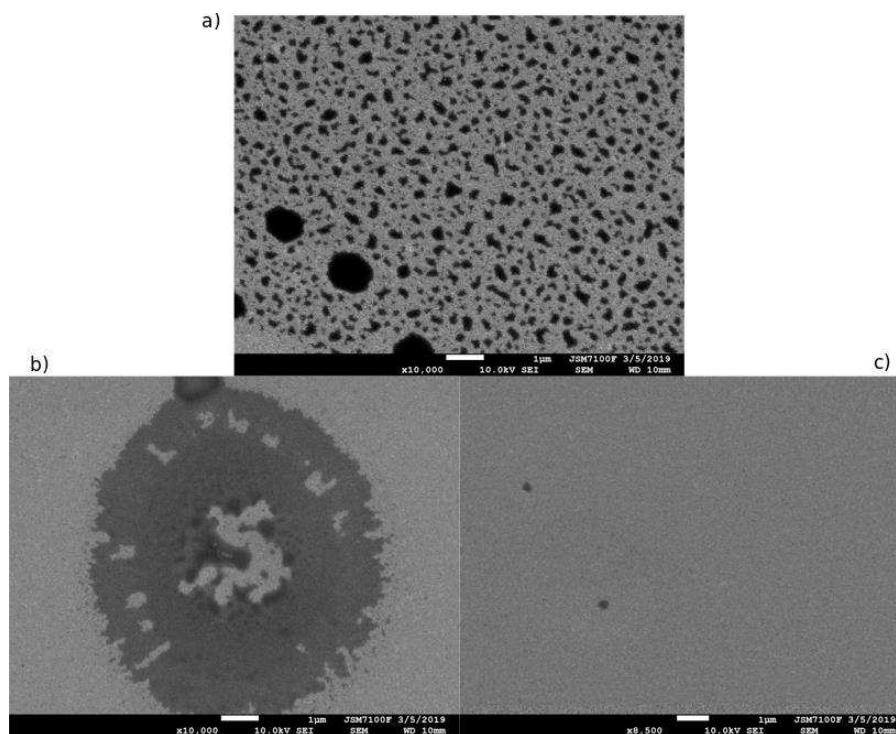


Figure 4-36 : Images MEB à différentes valeurs d’agrandissement : **a)** $\times 10\,000$; **b)** $\times 10\,000$ et **c)** $\times 8\,500$ d’une surface d’or fonctionnalisée par une monocouche auto-assemblée constituée de perfluoroalcanethiols

2. Dépôts par soft-Landing

Pour introduire les échantillons dans l’analyseur du spectromètre de masse Quattro II, au niveau de la lentille 6 et par l’intermédiaire du dispositif d’introduction sous vide muni de sa canne coulissante, les surfaces-cibles ont été insérées dans les porte-cibles, telles que le montrent les photographies de la Figure 4-37.

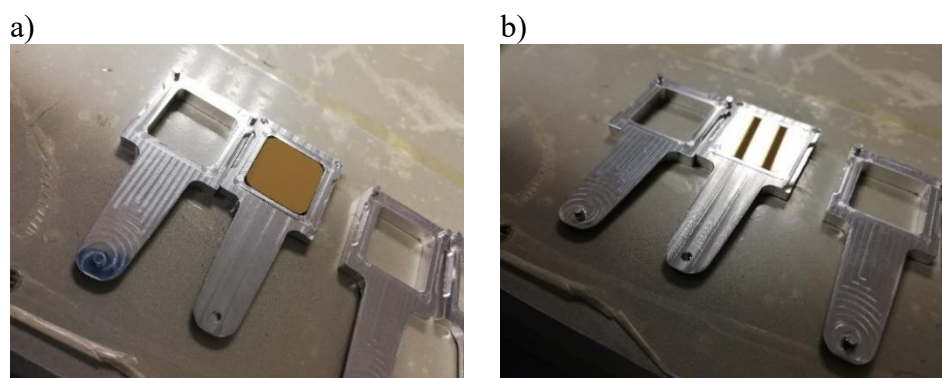


Figure 4-37 : Photographies des surfaces-cibles positionnées dans leur porte-cible pour introduction dans la zone de soft-landing

Les paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse et de sa source ESI adaptés au dépôt d'ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ par soft-landing (massif isotopique centré sur la valeur m/z 535), sont visibles sur les copies d'écran du PC de pilotage du Quattro II reportées dans la Figure 4-38.

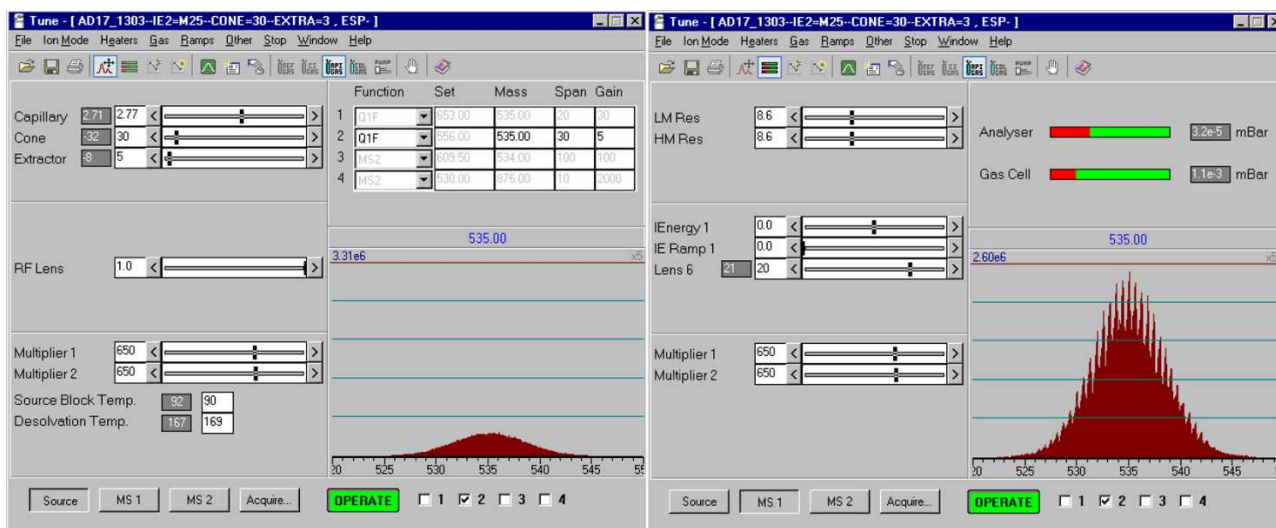


Figure 4-38 : Copies d'écran permettant de visualiser les paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse Quattro II pour la détection et le dépôt par soft-landing du massif isotopique de l'ion de rapport m/z 535 du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ pour deux valeurs d'agrandissement de l'oscilloscope d'affichage (x5 ou x50)

Mentionnons que la Figure 4-39, illustre l'intérêt de la mise au point du dispositif d'introduction des surfaces-cibles sous vide au moyen de la canne coulissante. En effet, dans ce cas, la caractérisation des ions et le dépôt par soft-landing peut s'effectuer sans casser le vide du spectromètre de masse ; il suffit alors de positionner la canne sur le trajet du faisceau d'ions.

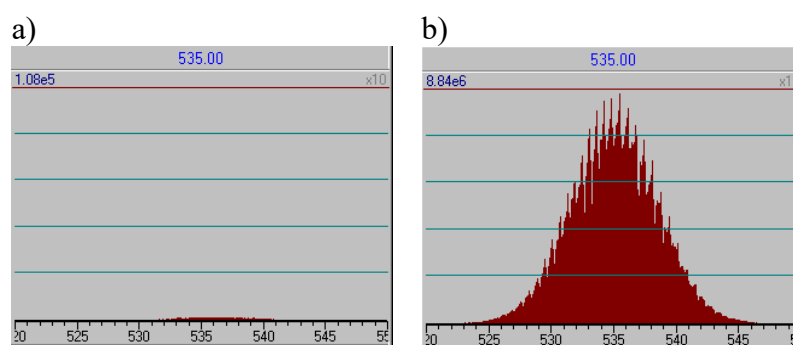


Figure 4-39 : Mise en évidence de la perte de signal (a) sur le deuxième détecteur du massif isotopique de l'ion $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ centré sur la valeur m/z 535 lorsque la surface-cible est positionnée sur le trajet du faisceau d'ions (b).

Une solution de composés à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}(\text{Cs}^+)_2$ dans l'acétonitrile (10,8 mg dans 8 mL) a été introduite dans la source ESI du Quattro II *via* une pompe seringue, avec un débit de $12 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le dépôt par soft-landing d'ions m/z 535 a été réalisé pendant 7 h en introduisant la surface d'or

recouverte d'une SAM de dodécane-thiol (HSAM) sous le faisceau d'ions issu d'un balayage par le premier quadripôle, du massif isotopique entre les valeurs m/z 520 et m/z 550.

Une photographie de la surface de l'échantillon a été réalisée après l'expérience de soft-landing (Figure 4-40b) et comparée à celle qui a précédé le dépôt (Figure 4-40(a)). La différence de couleur est notable.

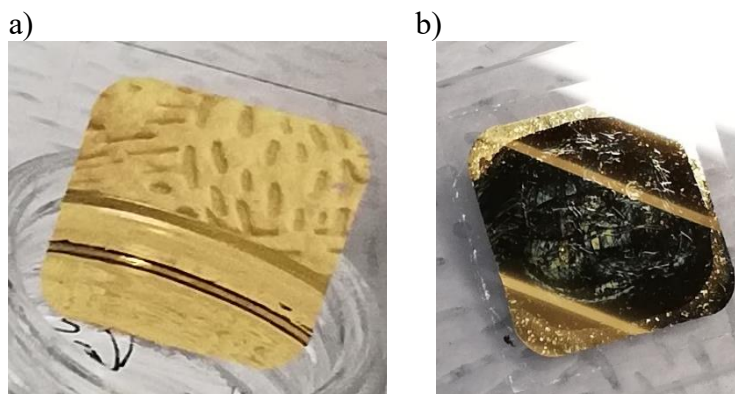


Figure 4-40 : Photographies de de la surfaces d'or fonctionnalisée par les HSAM **a)** avant dépôt et **b)** après dépôt par soft-landing d'ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ pour une valeur de potentiel de 20 V de la lentille 6

La surface de l'échantillon soumise à l'expérience de soft-landing a été rincée à l'aide d'une solution d'acétonitrile (2 μl dispensés 20 fois). La solution obtenue a été analysée avec le spectromètre de masse Waters XevoG2-Xs QToF. Le choix de ce spectromètre de masse est double. D'abord, il permet de mettre de côté toute suspicion de contamination dans le cas de la détection des ions d'intérêt puisqu'il est différent du spectromètre de soft-landing. Ensuite, sa sensibilité et son pouvoir de résolution supérieurs à ceux du Quattro II permettent d'envisager une meilleure caractérisation des espèces déposées.

Le spectre de masse ESI(-)-HR-MS reporté dans la Figure 4-41 indique la présence du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ dans la solution de rinçage de l'échantillon à l'acétonitrile. L'évolution du courant ionique total confirme l'absence d'ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ avant l'infusion de la solution d'acétonitrile dans la source electrospray.

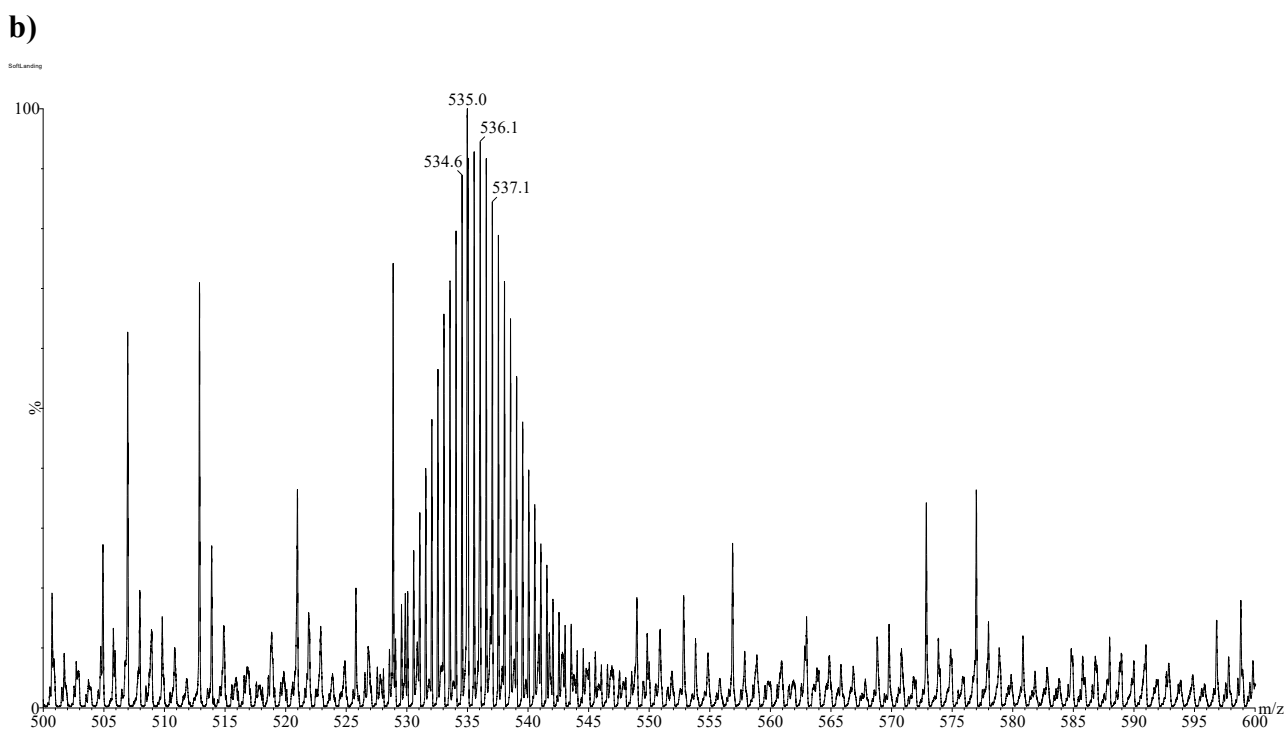
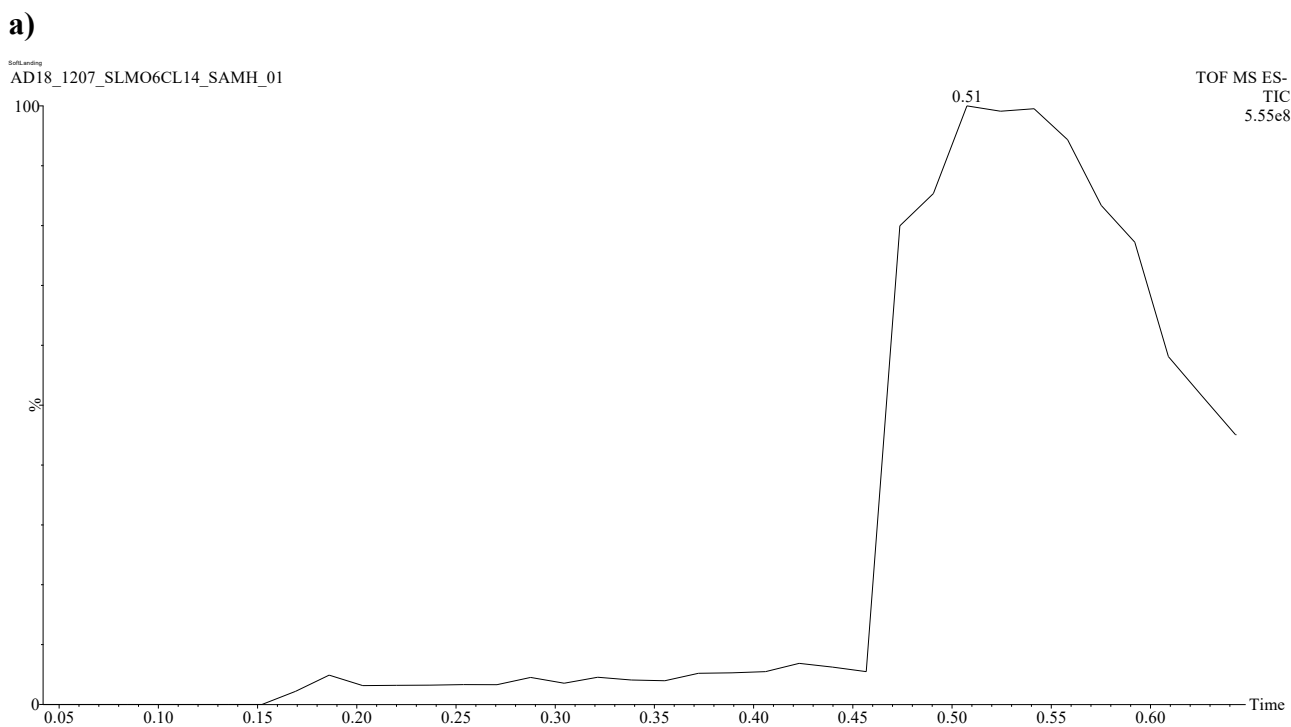


Figure 4-41 : a) Courant ionique total enregistré pendant le temps d'infusion de la solution de rinçage à l'acétonitrile de la surface-cible soumise au dépôt du motif à cluster $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ par soft-landing pour une tension de la lentille 6 (VALtrincham) de 20 V et **b)** Somme de spectres ESI(-)-HR-MS ($R = 20\ 000$) obtenus entre les temps d'infusion 0,45 et 0,60 min.

Le même type d'expérience a été réalisé, toujours sur une surface fonctionnalisée par une HSAM, mais en n'appliquant aucun potentiel sur la lentille 6 (VALtrincham = 0). La Figure 4-42 montre la photographie comparant les deux échantillons soumis au flux d'ions par soft-landing à 0 V et à 20 V.

Le spectre de masse ESI(-)-HR-MS après rinçage du dépôt réalisé avec une valeur de tension de lentille 6 de 0 V est reporté dans la Figure 4-43, avec le courant ionique total enregistré au cours du temps d'infusion. La présence d'ions du motif à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ sur la surface-cible est aussi confirmée dans ce cas, mais l'intensité des ions détectés est plus faible pour ce dépôt sans tension imposée à la lentille 6. La différence de rendement de dépôt d'ions a ainsi une influence sur la couleur des échantillons (Figure 4-42). Cependant, il est possible de concevoir qu'une valeur de tension telle que celle imposée à la lentille 6 lorsque le soft-landing est réalisé sous un potentiel de 20 V, puisse générer des phénomènes d'arc électrique dans cette partie du spectromètre de masse, en raison de la présence du porte-cible métallique. Dans ce cas, l'occurrence possible d'arcs électriques ne semble pas endommager la surface, puisque des images MEB réalisées à la surface des dépôts aux valeurs de tension $V_{\text{Altrincham}} = 0$ et 20 V, ne montrent pas de différences notables (voir Figure 4-44). Notons ici qu'il était illusoire avec ces images MEB de révéler des dépôts d'ions de motifs à cluster $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ étant donné la très faible quantité déposée par soft-landing. Quoi qu'il en soit, l'état apparent des surfaces ne semble pas être incompatible avec une intégrité préservée des clusters déposés, puisque le signal correspondant aux ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ « soft-landés » est le plus important à 20 V.

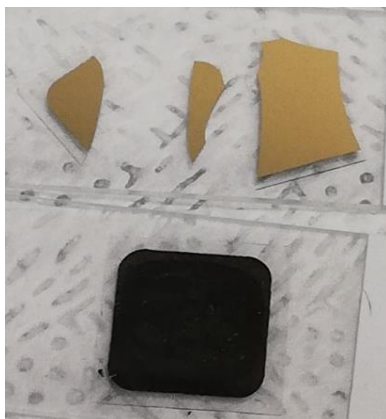
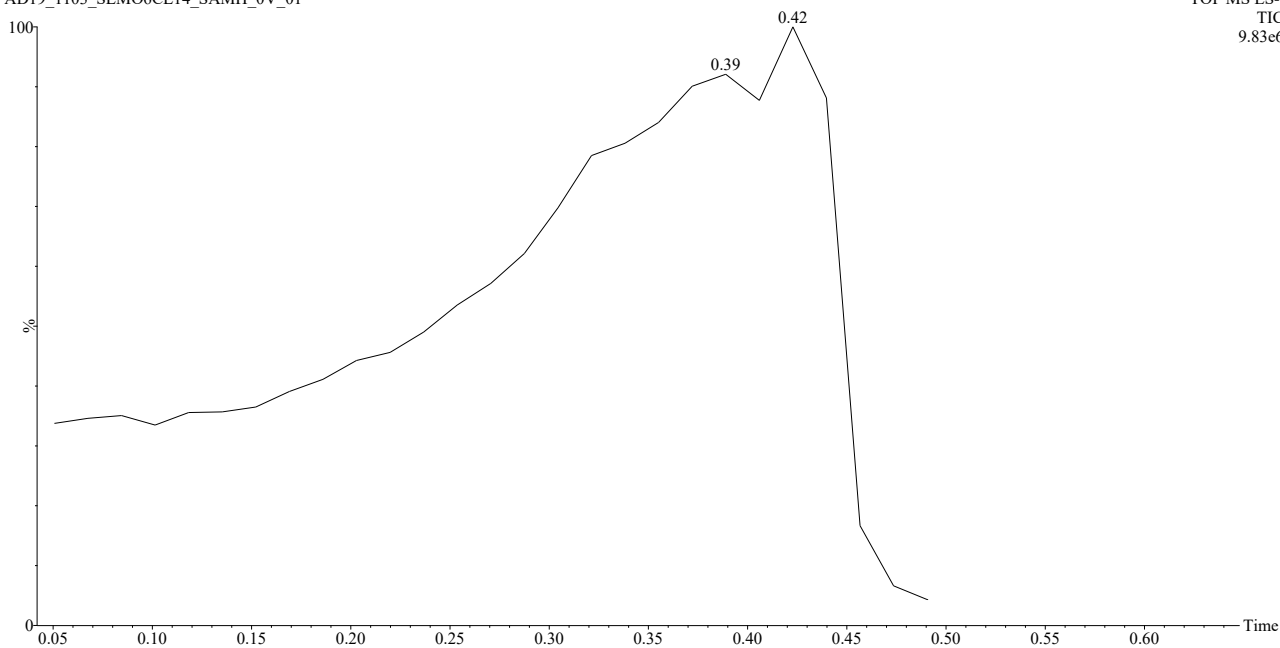


Figure 4-42 : Photographie avec l'échantillon correspondant au dépôt sans potentiel appliqué sur la lentille 6 (haut) et pour l'échantillon avec un potentiel appliqué égal à 20 V (lentille 6) (bas)

a)

Soft-Landing 533 Extraction ACN 20%25kL Lense-HV LMRN 8.6Cap 2.77Core 20V-E4
AD19_1103_SLMO6CL14_SAMH_0V_01

TOF MS ES-
TIC
9.83e6



b)

Soft-Landing 533 Extraction ACN 20%25kL Lense-HV LMRN 8.6Cap 2.77Core 20V-E4

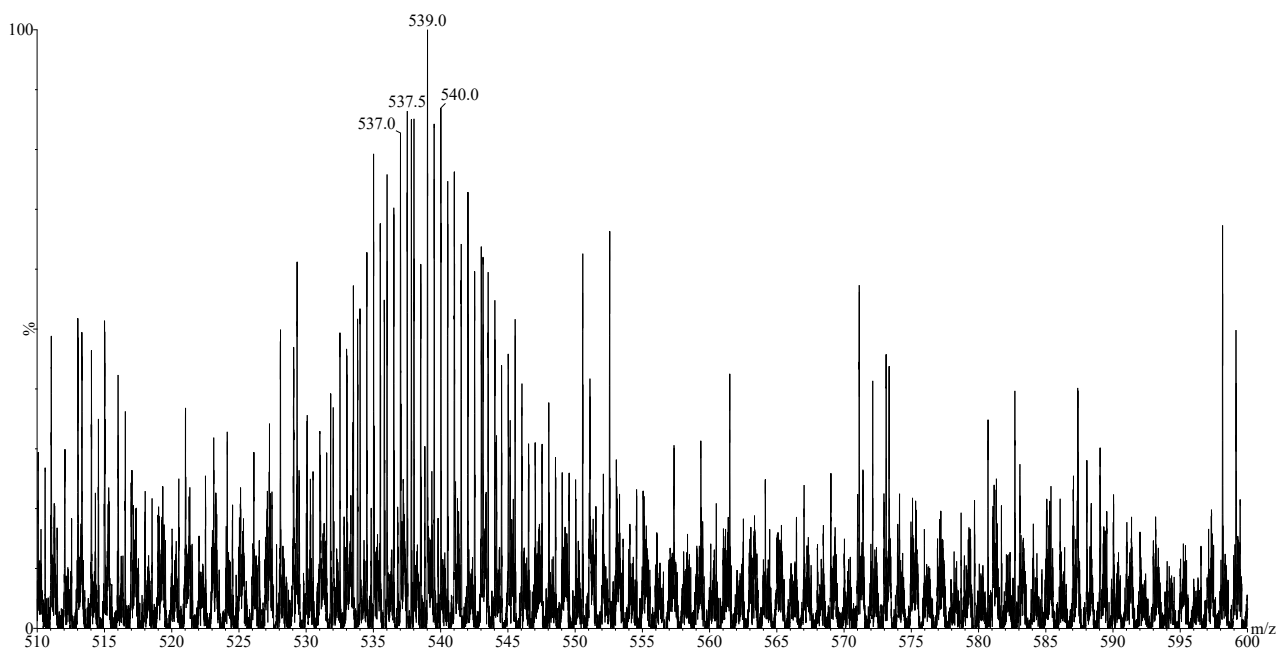


Figure 4-43 : a) Courant ionique total enregistré pendant le temps d'infusion de la solution de rinçage à l'acétonitrile de la cible soumise au dépôt du motif à cluster $[Mo_6Cl_{14}]^{2-}$ par soft-landing sans tension imposée à la lentille 6 et b) Somme de spectres ESI(-)-HR-MS ($R = 20\ 000$) obtenus entre les temps d'infusion 0,20 et 0,45 min.

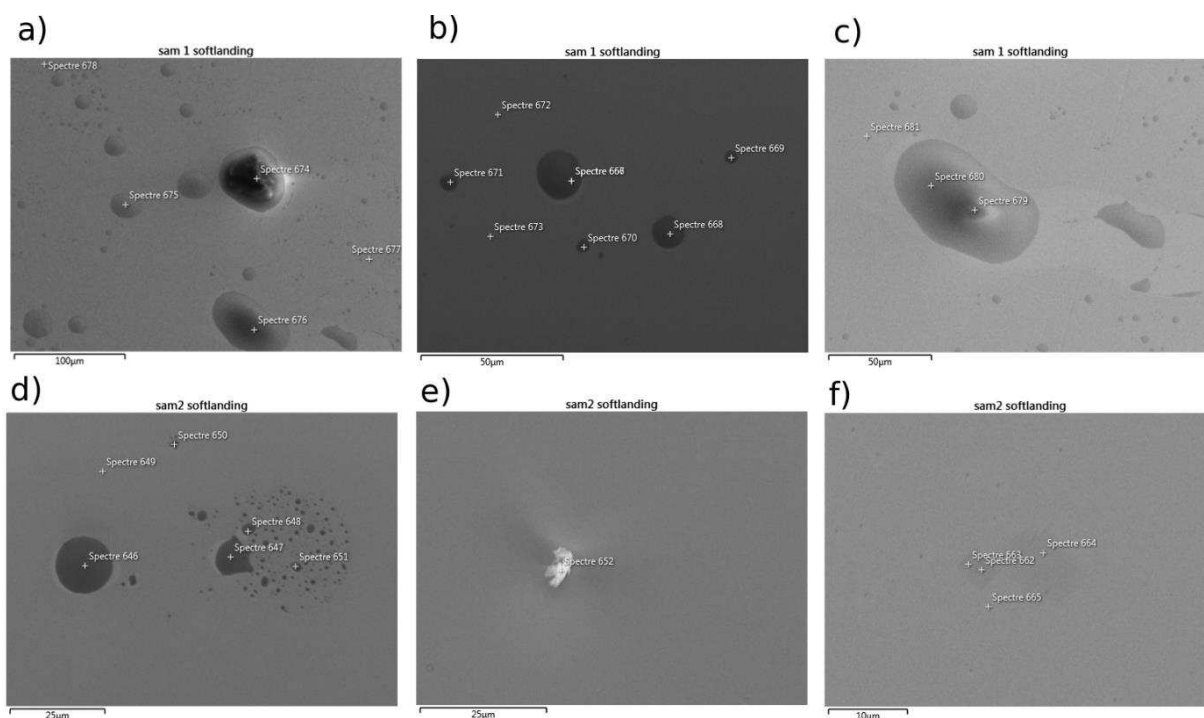


Figure 4-44 : Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) après dépôt par soft-landing d'ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ sur une surface d'or fonctionnalisée par une HSAM, **a)**, **b)** et **c)** non soumise à un potentiel de la lentille 6 et **d)**, **e)** et **f)** soumise à une tension de la lentille VALtrincham = 20 V (les images diffèrent entre elles par la valeur de l'agrandissement).

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu réaliser les premières expériences de dépôts par soft-landing au Laboratoire grâce à la modification d'un instrument commercial. Le dispositif d'introduction des échantillons, doit nous permettre par la suite d'effectuer des modifications de surface par soft-landing sur 10 supports, sans rompre le vide du spectromètre de masse et en contrôlant pour chaque dépôt, la nature des ions à collecter. Cette mise au point a été menée au travers d'une démarche qui a pris en compte les caractéristiques intrinsèques des ions et celles des faisceaux ioniques au sein du spectromètre de masse. Les résultats qui ont été obtenus à partir des modélisations d'énergie interne ou de rendement de survie et d'un autre côté, au travers des simulations des trajectoires d'ions dans les champs électriques induits par le fonctionnement du spectromètre de masse Quattro II, devront sans doute être mieux corrélées avec les mesures expérimentales réalisées avec les potentiels d'arrêt. Cependant, ces résultats ont largement contribué à anticiper les paramètres à considérer pour mener à bien les premiers dépôts par soft-landing d'ions de motifs à clusters $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ sur des surfaces fonctionnalisées par des SAM de type dodécane-thiol (HSAM). Les perspectives qui s'ouvrent maintenant concernent notamment l'augmentation de la quantité d'ions déposés en soft-landing avec un temps d'infusion plus long, une meilleure résolution spatiale du dépôt et une sélection d'espèces

à collecter qui pourront être des ions fragments issus des dissociations dans la zone de désolvation. Mentionnons que dans ce dernier cas, les surfaces modifiées par soft-landing seront constituées d'espèces chimiques impossibles à obtenir par des voies de synthèse classique. L'étude du comportement de la surface de ces nouveaux capteurs est alors un champ d'investigation original qui s'ouvre aujourd'hui...

REFERENCES

- (1) Johnson, G. E.; Priest, T.; Laskin, J. Charge Retention by Gold Clusters on Surfaces Prepared Using Soft Landing of Mass Selected Ions. *ACS Nano* **2012**, *6*, 573-582.
- (2) Sztaray, J.; Memboeuf, A.; Drahos, L.; Vekey, K. Leucine enkephalin - a mass spectrometry standard. *Mass Spectrom. Rev.* **2011**, *30*, 298-320.
- (3) Roepstorff, P.; Fohlman, J. Letter to the editors. *Biomedical Mass Spectrometry* **1984**, *11*, 601-601.
- (4) Roepstorff, P.; Højrup, P.; Møller, J. Evaluation of fast atom bombardment mass spectrometry for sequence determination of peptides. *Biomedical Mass Spectrometry* **1985**, *12*, 181-189.
- (5) Biemann, K. Contributions of mass spectrometry to peptide and protein structure. *Biomedical & Environmental Mass Spectrometry* **1988**, *16*, 99-111.
- (6) Vekey, K. Gas-phase ion chemistry of protonated peptides. *Adv. Mass Spectrom.* **1998**, *14*, Chapter 5/107-Chapter 105/117.
- (7) Paizs, B.; Suhai, S. Fragmentation pathways of protonated peptides. *Mass Spectrometry Reviews* **2005**, *24*, 508-548.
- (8) Polfer, N. C.; Oomens, J.; Suhai, S.; Paizs, B. Spectroscopic and Theoretical Evidence for Oxazolone Ring Formation in Collision-Induced Dissociation of Peptides. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17154-17155.
- (9) Garcia, I. R.; Giles, K.; Bateman, R. H.; Gaskell, S. J. Studies of peptide a- and b-type fragment ions using stable isotope labeling and integrated ion mobility/tandem mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2008**, *19*, 1781-1787.
- (10) Rivera-Tirado, E.; Wesdemiotis, C. Fragmentation characteristics of bn (n = 2–15) ions from protonated peptides. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*, 2283-2290.
- (11) Drahos, L.; Vekey, K. MassKinetics: a theoretical model of mass spectra incorporating physical processes, reaction kinetics and mathematical descriptions. *J. Mass Spectrom.* **2001**, *36*, 237-263.
- (12) Rondeau, D.; Galland, N.; Zins, E.-L.; Pepe, C.; Drahos, L.; Vekey, K. Non-thermal internal energy distribution of ions observed in an electrospray source interfaced with a sector mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.* **2011**, *46*, 100-111.
- (13) Rondeau, D.; Drahos, L.; Vekey, K. Internal energy distribution in electrospray ionization: Towards the evaluation of a thermal-like distribution from the multiple-collision model. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2014**, *28*, 1273-1284.
- (14) Dahl, D. A.; Delmore, J. E.; Appelhans, A. D. SIMION PC/PS2 electrostatic lens design program. *Review of Scientific Instruments* **1990**, *61*, 607-609.
- (15) Lock, C. M.; Dyer, E. W. Simulation of ion trajectories through a high pressure radio frequency only quadrupole collision cell by SIMION 6.0. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **1999**, *13*, 422-431.
- (16) Dahl, D. A.; McJunkin, T. R.; Scott, J. R. Comparison of ion trajectories in vacuum and viscous environments using SIMION: Insights for instrument design. *International Journal of Mass Spectrometry* **2007**, *266*, 156-165.
- (17) Geiger, R.; Melnyk, M.; Busch, K.; Bartlett, M. Modifications to an analytical mass spectrometer for the soft-landing experiment11Dedicated to the memory of B.S. Freiser, who taught me that it's a small planet but a fun one. *International Journal of Mass Spectrometry* **1999**, *182-183*, 415-422.
- (18) Mansoori, B. A.; Dyer, E. W.; Lock, C. M.; Bateman, K.; Boyd, R. K.; Thomson, B. A. Analytical performance of a high-pressure radio frequency-only quadrupole collision cell with an axial field applied by using conical rods. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **1998**, *9*, 775-788.

Conclusion générale

Les études expérimentales et théoriques décrites dans ce manuscrit, ont permis de mettre en évidence l'intérêt qu'il pouvait y avoir à considérer la fonctionnalisation de surfaces par dépôts d'ions gazeux de clusters de molybdène (II) dans le contexte de l'élaboration de la couche sensible d'un capteur chimique de gaz assurant une transduction et associée à la transmission directe du signal électromagnétique par voie antennaire. Ceci a pu être réalisé au travers d'un projet de recherche transdisciplinaire faisant converger la réactivité et l'analyse chimique des halogénures de molybdène associées à la spectrométrie de masse fondamentale, avec la conception de dispositifs de type capteur antennaire dont la réponse dans le domaine millimétrique a été interprétée.

C'est la réactivité spécifique des ions $[\text{Mo}_6\text{X}_{14}]^{2-}$ (avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) vis-à-vis d'espèces organiques déprotonables révélée au travers de réactions d'échanges de ligands entre les anions organiques et les halogénures, qui a conduit à sélectionner ce type de précurseurs de matériaux moléculaires chargés pour la réalisation des capteurs. Concevoir une fonctionnalisation de surface par dépôt d'ions électrospraysés à l'ambiante, a semblé pouvoir constituer en première approximation, un mode de fabrication simple et efficace de ces couches sensibles. Si la réaction chimique entre clusters et molécules gazeuses semblait a priori un gage de sélectivité dans la réponse du capteur, il est apparu assez rapidement que c'est aussi la modification des propriétés diélectriques du matériau au contact des gaz adsorbés, qui permettaient d'obtenir une variation notable de la réponse électromagnétique du dispositif. Le développement de ces transducteurs millimétriques a pu alors s'effectuer grâce aux techniques de couplage de résonateurs dipolaires permettant d'associer la couche sensible aux transducteurs millimétriques. Dans ce contexte, des variations de permittivité relative de la couche sensible ont été constatées avec une évolution dans la plage $\epsilon_r = 2,5$ à $4,5$. En outre, la couche sensible utilisée a été déposée par la technique de dépôt par électrospray afin de convenir à la plage de détection des transducteurs imaginés. Des premiers tests d'exposition de ces capteurs communicants à des atmosphères gazeuses contrôlées, ont été réalisés au travers de la mesure du paramètre S_{11} et aussi, par celle des diagrammes de rayonnement. Il est clair que la sensibilité de ces capteurs vis-à-vis du méthanol n'entre pas en concurrence avec les performances des autres capteurs chimiques de gaz disponibles sur le marché. Cependant, mentionnons que les présents travaux de thèse ont été avant tout menés dans le contexte de la mise au point du concept des capteurs chimiques communicants, qui nous semble assez novateur puisque ce projet a fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Les aspects applicatifs de ces travaux de thèse ont été menés conjointement avec des études à caractère plus fondamental. Les résultats expérimentaux obtenus en spectrométrie de masse par

electrospray ont révélés une réactivité originale non seulement des ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ et $[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]^{2-}$ lorsqu'ils échangent leurs ligands halogénés avec des anions méthanoate ou formiate en phase liquide, mais aussi des espèces monochargées $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{13}]^-$ lorsqu'elles interagissent en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, le transfert d'un chlorure vers l'autre cluster monochargé, observé en spectrométrie de masse MS-MS, fournit un résultat expérimental qui contribue à valider les répartitions de charges de telles espèces révélées par calcul théorique. Le dépôt par soft-landing a lui aussi associé des études fondamentales préalablement aux modifications instrumentales. En effet, afin de sélectionner les meilleures conditions de dépôt d'ions sélectionnés selon leur rapport m/z pour interagir avec une cible introduite dans le vide de l'analyseur d'un spectromètre de masse et selon un régime hyperthermique, des modélisations du comportement intrinsèque des ions et de leur trajectoire ont été réalisées. Le logiciel MassKinetics a permis de choisir les conditions de désolvatation dans l'interface de la source ESI qui permettent d'obtenir le meilleur rendement de survie d'ions pénétrant dans la région où le support de dépôt a été positionné. Le logiciel SIMION a contribué à mieux comprendre l'influence des paramètres de fonctionnement du spectromètre de masse sur l'évolution de la trajectoire des ions dans l'analyseur quadripolaire et dans la lentille d'Altrincham qui accueillait ce support-cible. Après ces études de faisabilité, le dépôt d'ions $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ par soft-landing a été réalisé sur des surfaces d'or recouvertes de monocouches auto-assemblées afin de maintenir leur état de charge.

Les premières perspectives de travail qui s'ouvrent au Laboratoire à l'issue de ces travaux de thèse sont triples. D'abord, il s'agira de valider les capteurs communicants en termes de sensibilité, sélectivité, reproductibilité..., en les soumettant à une atmosphère dont la composition sera contrôlée à l'aide des dispositifs disponibles au Laboratoire. L'utilisation d'une chaîne d'analyse associant la désorption thermique (TD) à la GC-MS ou d'un système GC-MS portable est envisagée. Ensuite, il sera intéressant de poursuivre le développement de l'élaboration des couches sensibles à partir d'une spectrométrie de masse préparative impliquant la méthode de soft-landing. La haute pureté du matériau ainsi conçu et déposé peut laisser présager de performances accrues du capteur communicant. Enfin, la nature chimique du matériau constituant la couche sensible du capteur devra aussi faire l'objet d'une attention particulière. Le choix des précurseurs moléculaires à déposer devra en effet être considéré selon une étroite relation entre structures et propriétés des clusters inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques qui seront synthétisés.

Les capteurs de gaz communicants décrits dans ce manuscrit, utilisent une transduction du signal par voie antennaire avec un rayonnement dans le domaine des ondes millimétriques. Ce choix peut être considéré comme dirigé par les nouvelles perspectives de déploiement de la 5G dans le domaine de la communication intérieure puisque cette cinquième génération de standard se base aussi sur cette gamme fréquentielle.

Annexe 1

Instances de simulation avec interface utilisateur fonctionnant sous langage Python

La première étape lors du développement d'une instance consiste à importer les bibliothèques utiles comme les librairies « simion.pa » et « math » en posant :

```
from SIMION.PA import *
from math import *
```

Ensuite, le dimensionnement doit être précisé en indiquant le nombre de points utiles, tel que :

```
#Facteur de précision du dimensionnement
factorGrid=0.1

#Définition des dimensions de la boite
nx=int(17.3/factorGrid)
ny=int(17.3/factorGrid)
nzIn=int(23.3/factorGrid)

# Création de la boite avec le type de symétrie à appliquer
pa = PA(nx=nx, ny=ny, nz=nzIn,mirror='xy',symmetry='planar')
```

Cette précision est appliquée pour modéliser le quadripôle, les différentes lentilles et les espaces entre les éléments dans le plan xy ou la direction z (dans l'axe source - détecteur), comme indiqué ci-après :

```
#####Dimension des bars quadrupolaire#####
r_0=5.3/factorGrid
radiusRod=6/factorGrid
LengthQuadIn=int(20/factorGrid)

#####Dimension de la lentille d'entrée#####
radiusIn=int(2/factorGrid)
radiusOut=int(17.2/factorGrid)
lengthLens=int(0.7/factorGrid)

#####Dimension des espaces entre les éléments#####
gapLens_Pref=int(1.4/factorGrid)
gapIn=int(1.1/factorGrid)

#####Définition des fenêtres de construction sur le plan Z#####
##Lentille d'entrée##
P1Start=0
P1Stop=P1Start+lengthLens
##Préfiltre##
P2Start=P1Stop+gapLens_Pref
P2Stop=P2Start+LengthQuadIn
##Quadrupole##
P3Start=P2Stop+gapIn
P3Stop=P3Start+quadPart
```

La conversion en système de coordonnées polaires centrées sur une des lentilles est effectuée selon la commande :

```
# Définition du positionnement des centres de construction
x0=r_0+radiusRod
y0=r_0+radiusRod
```

Des variables associées aux différents axes sont déclarées. Elles seront associées à un paramètre appelé « curseur », les distances entre ces curseurs seront alors précisées, avant de réaliser les tests SIMION® qui permettent de valider le statut d'électrode aux éléments modélisés.

```
# Définition des curseurs pour le balayage du cadrillage de la boîte
for x in range(0, pa.nx()):
    for y in range(0, pa.ny()):

        #Définition du curseur de profondeur Z
        z=0

        # Définition en coordonnée polaire des différents éléments#####
        # En fonction de la position du curseur

        # Bar quadrupolaire supérieure
        dx1 = x - x0
        dy1 = y
        radius1 = sqrt(dx1 * dx1 + dy1 * dy1)

        # Bar quadrupolaire inférieure
        dx2 = x
        dy2 = y - y0
        radius2 = sqrt(dx2 * dx2 + dy2 * dy2)

        # Lentille d'entrée
        dx=x
        dy=y
        radius3=sqrt(dx*dx+dy*dy)

    # Test du curseur
    is_electrode1 = (radius1 < radiusRod)
    is_electrode2 = (radius2 < radiusRod)
    is_electrode3= (radius3 > radiusIn and radius3 <radiusOut)
```

Finalement, les écritures des différentes électrodes sont opérées de manière itérative dans les fenêtres précisées précédemment pour les résultats positifs :

```

# Création des électrodes en profondeur (sur Z)
if is_electrode1:
    voltage = 1 # Définition du type d'électrode du prefiltre
    z=P2Start # Positionnement sur la fenêtre
    while z<pa.nz():
        pa.point(x, y, z, 1, voltage) #écriture de l'électrode
        if z==int(nzIn-gapIn-quadPart-1): # début d'écriture du quadrupole
            z=z+gapIn # Positionnement sur la fenêtre
            voltage = 3 # Définition du type d'électrode du quadrupole
            z=z+1 # incrément du curseur de profondeur
if is_electrode2:
    voltage = 2 # Prefiltre
    z=P2Start
    while z<pa.nz():
        pa.point(x, y, z, 1, voltage)
        if z==int(nzIn-gapIn-quadPart-1): # Quadrupole
            z=z+gapIn
            voltage = 4
            z=z+1
if is_electrode3:
    voltage = 5
    z=P1Start
    while z<P1Stop:
        pa.point(x, y, z, 1, voltage)
        z=z+1

```

Lorsque l'ensemble de l'instance a été balayée, le fichier « point array » peut être écrit :

```

# écriture du fichier .pa
pa.save("QuadInTest.pa#")

```

Le fichier est importé dans l'interface de visualisation SIMION® soit sous la forme d'une image à deux dimensions (voir Figure A1), soit selon une représentation 3D partielle (voir Figure A2) ou complète (voir Figure A3).

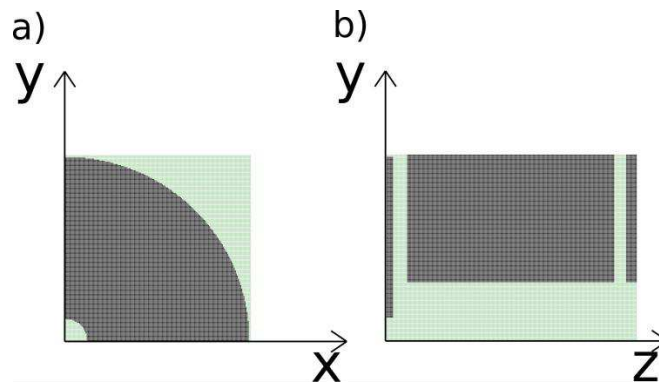


Figure A1 : Visualisation en deux dimensions d'une instance réalisée avec SIMION®

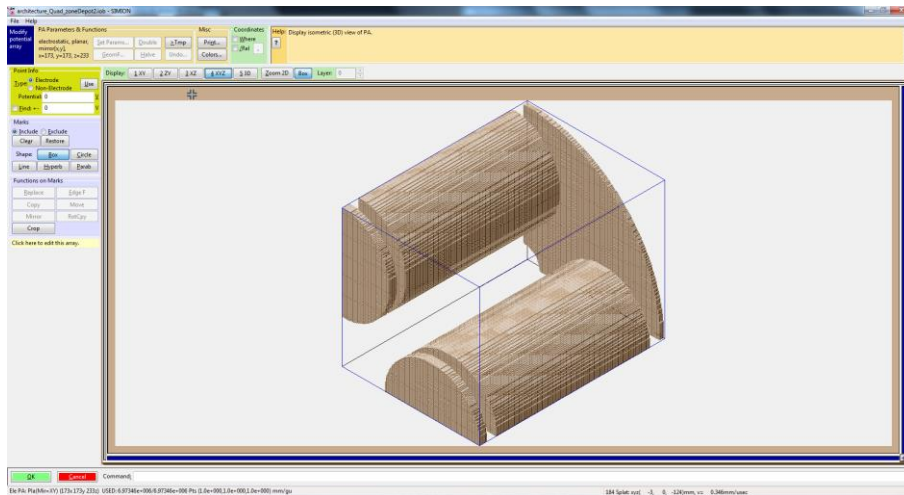


Figure A2 : Visualisation 3D d'une instance réalisée avec SIMION®

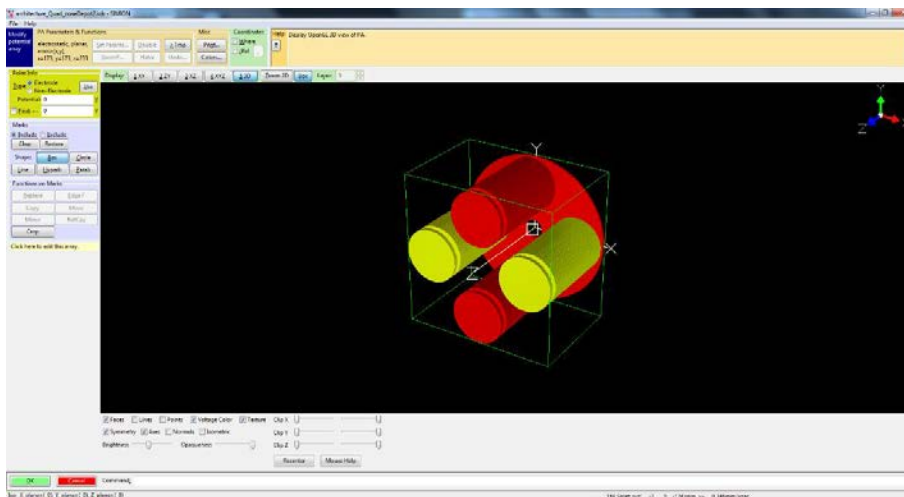


Figure A3 : Visualisation de la reconstruction 3D d'une instance réalisée avec SIMION®

Caractéristiques des particules correspond à celles de la leucine enképhaline protonée ($[M+H]^+$ m/z 556) précisées en langage python :

```
direction = cone_direction_distribution {
  axis = vector(0, 0, 1),
  half_angle = 5,
  fill = true
},
position = gaussian3d_distribution {
  mean = vector(0, 0, -120),
  stdev = vector(0.5, 0.5, 0)
}
mass = 556,
charge = 1,
```

Un total de 10 groupes de 100 particules a été généré dans SIMION. Un premier groupe est défini avec une énergie cinétique de 1 eV, puis la valeur d'énergie cinétique des autres groupes est incrémentée d'un eV jusqu'à la valeur de 10 eV. Le fichier global est écrit tel que :

```
local t = {coordinates = 0}
for i=1, 10 do #Génération de 10 groupes d'ions
  t[t+1] = standard_beam
  {
    n = 100,      #100 particules seront générées
    tob = 0,
    mass = 556, # De masse sur charge 556
    charge = 1, # Mono-chargé
    ke = 1*i,    #D'énergie cinétique variable
    cwf = 1,
    color = 3,

    ### Paramètres initiaux d'apparition
    direction = cone_direction_distribution {
      axis = vector(0, 0, 1),
      half_angle =5,
      fill = true
    },
    position = gaussian3d_distribution {
      mean = vector(0, 0, -120),
      stdev = vector(0.5, 0.5, 0)
    }
  }
end
particles(t)
```

Titre : Fonctionnalisation de surfaces par nébulisation gazeuse en spectrométrie de masse pour applications senseurs et systèmes antennaires

Mots clés : Spectrométrie de masse, halogénures de molybdène, capteurs chimiques, antennes, ondes millimétriques, soft-landing

Résumé : Ce manuscrit décrit la conception de capteurs de gaz communicants utilisant une couche sensible élaborée à partir d'un dépôt d'ions d'halogénures de molybdène ($[Mo_6X_{14}]^{2-}$ avec $X = Cl, Br$ ou I) dont la réactivité chimique vis-à-vis de molécules oxygénées a fait l'objet d'une étude préliminaire en spectrométrie de masse analytique. La fonctionnalisation de surface du capteur est d'abord réalisée grâce à l'utilisation d'une source electrospray (ESI) dont la nébulisation en gouttelettes chargées est dirigée à pression atmosphérique, vers un support positionné sous le spray. La variation des caractéristiques diélectriques du matériau de surface a pu être associée à une interaction spécifique de la couche sensible avec un composé gazeux.

La transduction du signal électromagnétique dans le domaine millimétrique a été développée au travers de l'analyse des paramètres de répartition S_j des dispositifs et/ou de leurs diagrammes de rayonnement. Des premiers tests de sensibilité et de sélectivité à la détection ont été réalisés à partir de molécules gazeuses comme le méthanol et l'acétonitrile. Dans le but d'améliorer les performances des capteurs communicants, une méthode de dépôt d'ions de haute pureté a été initiée au travers de l'utilisation de la technique d'*ion soft landing*. Dans ce contexte, les modifications instrumentales qui ont été nécessaires au dépôt d'ions sélectionnés sous vide et selon leur rapport m/z , ont été précédées d'études de modélisation de leur comportement et de leur trajectoire dans le spectromètre de masse.

Title : Surface functionalization by gaseous nebulizing in mass spectrometry for sensors and antenna systems

Keywords : Mass spectrometry, molybdenum halides, chemical sensors, antennas, millimeter waves, soft-landing

Abstract: This manuscript describes the design of communicating gas sensors using a sensitive layer produced from a layer of molybdenum halide ions ($[Mo_6X_{14}]^{2-}$ with $X = Cl, Br$ or I) whose the chemical reactivity with oxygenated molecules was subject to a preliminary study through analytical mass spectrometry. The surface functionalization of the sensor is first achieved through the use of an electrospray source (ESI) that nebulization in charged droplets is sent under atmospheric pressure, to a target located under the spray. The variation of the dielectric characteristics of the layer is associated with the specific interaction of the sensitive layer with a gaseous compound.

The millimeter wave signal transduction was developed through the analysis of the scattering parameters S_j of the devices and/or of their radiation patterns. The first detection sensitivity and selectivity tests were carried out based on the detection of gaseous molecules such as methanol and acetonitrile. To improve the performance of such communicating sensors, a high purity ion deposition method has been initiated through the use of the ion soft landing technique. In this context, the instrumental modifications that were necessary for the deposition of the selected ions under vacuum and according to their m/z ratio, were preceded by modeling studies of their behavior and their trajectory into the mass spectrometer.